МФТИ

Л. А. ВАЙНШТЕЙН

АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (СПЕКТРЫ АТОМОВ И ИОНОВ)

Министерство науки, высшей школы и технической политики
Российской Федерации
Московский ордена Трудового Красного Знамени
физико-технический институт

Л.А.Вайнштейн

АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ. (СПЕКТРЫ АТОМОВ И ИОНОВ)

Учебное пособие

Москва 1991

УДК 159.18

Атомная спектроскопия.(Спектры атомов и ионов). Учеб. пособие/ Л.А.Вайнштейн; МФТИ., М. 1991. 76 с.

В учебном пособии даются основы квантово-механической теории строения атомов и ионов и их спектров. Изложение основано на базисе центрального поля. Излагаются теория поправок на нецентральное взаимодействие, релятивистские эффекты, а также теория атома в магнитном и электрическом полях.

Библиогр.: 5 назв. Ил. 7.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Московского ордена Трудового Красного Знамени физико-технического института

Рецензенты: кафедра МКЭ Московского института электронного машиностроения

к.ф.- м.н. В.П.Шевелько

Вайнштейн Леонид Абрамович

АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.(СПЕКТРЫ АТОМОВ И ИОНОВ)

Редактор И.А.Волкова
Св.тем.пл. 1991 № 935

Подписано в печать 30.12.91. Формат 60x90 1/16. Бумага писчая № 1. Печать офсетная. Усл.печ.л. 5. Уч.- изд.л. 6 п.л. Тираж 300 экз. Заказ № 1/56 Цена 4 р.

Московский ордена Трудового Красного Знамени
физико-технический институт
Лаборатория обработки учебной и научной информации
141700, Моск. обл., г.Долгопрудный, Институтский пер., 9

ISBN 5-230-10787-1

© Л.А.Вайнштейн, 1991

I. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий курс лекций представляет собой введение в теорию атомных спектров и использование спектров для диагностики (горячей) плазмы. В значительной степени курс является более детальным развитием квантовой механики атома.

Курс "Атомная спектроскопия" включает следующие основные темы:

- строение атомов и ионов и их спектры;
- атомы во внешнем поле;
- взаимодействие атомов с электромагнитным полем и с электронами;
- излучение оптически тонкой плазмы - распределение по возбужденным уровням и степеням ионизации, интенсивности линий и непрерывного спектра;
- уширение спектральных линий;
- понятие о пленении излучения.

В настоящее издание вошли первые два раздела. Остальные войдут в издание "Атомная спектроскопия. Излучательные характеристики и спектры плазмы".

Основной упор делается на на обоснование основных принципов, а на приложение их. В большинстве случаев выкладки и громоздкие формулы опускаются. За подробностями отсылаем к указанным ниже книгам.

Здесь и всюду ниже термин "атом" относится для краткости как к нейтральным атомам, так и к положительным ионам. Свойства ионов, в т.ч. многозарядных, являются важной составной частью курса. Горячая плазма с температурой миллионы градусов стала теперь предметом всестороннего исследования физиков и астрофизиков. В такой плазме излучают в основном ионы, потерявшие 10 и более электронов. В ряде лабораторий мира (в т.ч. в ФИАН и ИСАН) получены спектры ионов, потерявших 30-50 электронов. Имеются сообщения о наблюдении спектра U^{+90}.

§ 1. Система единиц; некоторые обозначения

В курсе используются система единиц CGS и атомная система. Температура выражается в энергетических единицах, т.е. постоянная Больцмана k=1. В некоторых случаях для удобства оценок энергия и температура выражаются в электрон-вольтах (эв). Напомним некоторые соотношения:

$$1 \text{ эв} = 1{,}6\cdot 10^{-12} \text{ эрг} - 11600 \text{ K}; \quad 1\text{Å} = 10^{-8} \text{ см}; \qquad (1.1)$$

$$\lambda(\text{Å}) = 12{,}4 \,/\, E(\text{кэв})$$

где λ и E – длина волны и энергия фотона.

Атом (ион) представляет собой систему из ядра с зарядом $Z_n e$ и N электронов. Каждый электрон движется в поле атомного остатка (ядро и $N-1$ электронов), которое на достаточно больших расстояниях является кулоновским полем с зарядом ze:

$$U(r)\underset{r\to\infty}{=} -\frac{ze}{r}, \qquad z = Z_n - N + 1 \qquad (1.2)$$

Асимптотический заряд z – одна из важнейших характеристик атома. Величина z совпадает со спектроскопическим символом иона, который обычно обозначается римскими цифрами. Для нейтральных атомов (A=AI) z=1, для однократных ионов (A^+=AII) z= 2 и т.д.

Атом A и совокупность ионов с тем же числом электронов N составляют изоэлектронную последовательность [A]. Члены этой последовательности (их называют A-подобные ионы) отличаются зарядами Z_n и z. Вдоль последовательности z имеет значения 1,2,3... Особое место занимают водородоподобные ионы [H] – H, He^+, Li^{++},... .

§ 2. Модель Бора

Боровская модель атома (1913г.) явилась первой, в которой введено квантование. Она была сформулирована для водородоподобных ионов, т.е. для систем из ядра (кулоновского центра) и одного электрона. Распространить эту модель на более сложные системы не удалось. Сама модель является довольно искусственной смесью классического и квантового подхода и в дальнейшем была полностью вытеснена квантовой механикой. Следует, однако, отметить, что количественные

результаты теории Бора для [H] были подтверждены как экспериментом, так и точными квантовомеханическими расчетами. Более того, позднее было показано, что квазиклассический расчет рассеяния электрона на кулоновском центре также дает точный результат. Учитывая сказанное, полезно для наглядной интерпретации дальнейшего изложить основные результаты боровской модели. Мы ограничемся частным случаем круговых орбит.

Согласно модели Бора электрон движется в атоме только по тем орбитам, на которых удовлетворяется соотношение

$$\oint \tilde{p} dq = 2\pi n\hbar \qquad (2.1)$$

где $\tilde{p}$ и q - сопряженные импульс и координата, n - целое число, $\hbar$ - постоянная Планка. Для круговых орбит $\tilde{p} = mvr$ - момент количества движения, $q = \varphi$ - фаза электрона на орбите, т.е.

$$mvr = n\hbar \qquad (2.2)$$

Отсюда видно, что длина боровской орбиты равна

$$2\pi r = \frac{2\pi\hbar}{v} n = \lambda_e n \qquad (2.3)$$

где λ_e - дебройлевская длина волны электрона.

Таким образом, условие Бора (2.1) означает, что на длине орбиты укладывается целое число длин волн и происходит интерференционное усиление электронной волны. Между боровскими орбитами электронные волны гасятся интерференцией. К (2.2) надо добавить равенство центростремительной силы силе кулоновского притяжения:

$$ze^2/r^2 = mv^2/r \qquad (2.4)$$

Отсюда легко находим радиус "n-й" орбиты r_n, энергию электрона E_n и его скорость v_n:

$$r_n = \frac{\hbar^2 n^2}{zme^2}, \qquad E_n = -\frac{z^2 e^4 m}{2\hbar^2 n^2}, \qquad v_n = \frac{ze^2}{\hbar n} \qquad (2.5)$$

Эти величины удобно записать в форме:

$$r_n = \frac{n^2}{z} a_0, \qquad E_n = -\frac{z^2}{n^2} Ry, \quad v_n = \frac{z^2}{n} v_0, \qquad (2.6)$$

где $a_0=\hbar^2/me^2=0{,}529\cdot10^{-8}$ см, - радиус первой боровской орбиты атома водорода; $v_0=e^2/\hbar=c/137$ - скорость электрона на этой орбите; $Ry = e^4m/2\hbar^2 = 13{,}6$2эв - энергия ионизации атома водорода ("Ридберг"); $e^2/\hbar c=1/137$ безразмерная постоянная тонкой структуры α.

В атомной физике обычно используется система атомных единиц, в которой $m=e=\hbar=1$. Очевидно, что при этом единица длины равна a_0, единица скорости - v_0, единица энергии - 2Ry. Единицей времени будет величина $\tau_0 = a_0/v_0=2{,}42.10^{-17}$сек.

Помимо обычной атомной системы единиц, часто используется ее модификация, в которой за единицу энергии принят Ry, а не 2Ry. В такой системе необходимо в обычных формулах заменять энергию E на E/2. Фактически это приводит к некоторому упрощению - исчезают множители 1/2 и 2 в ряде выражений.

Ниже мы будем пользоваться именно этой системой единиц, т.е. атомной системой с единицей Ридберга для энергии. В частности, для боровских орбит (2.6) получаем:

$$r_n= n^2/z, \quad E_n = - z^2/n^2, \quad v_n = z/n \tag{2.6a}$$

Отметим, что соотношение кинетической энергии и импульса в этой системе приобретает вид (для электрона):

$$E_{kin}= p^2 = k^2 = v^2 \tag{2.7}$$

где $k = 2\pi/\lambda_e$ - волновое число электрона.

II. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА АТОМА. ПРИБЛИЖЕНИЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО ПОЛЯ

§ 3. Квантовомеханическое описание атома

3.1. Волновая функция

В этом параграфе мы лишь кратко напомним основные положения квантовомеханического описания многоэлектронного атома, отсылая за подробностями и выводами к курсам квантовой механики. Пока мы ограничимся нерелятивистским приближением и будем, кроме того, считать ядро атома бесконечно тяжелым (т.е. неподвижным).

Электроны в атоме описываются не их орбитами (совокупностью мгновенных положений и скоростей), а волновой функцией Φ. Для N - электронного атома величина $|\Phi(\bar{r}_1 \ldots \bar{r}_N)|^2$ дает вероятность обнаружить электрон 1 в точке $\bar{r}_1$, электрон 2 в точке $\bar{r}_2$ и т.д. Саму функцию Φ можно в этом смысле называть амплитудой вероятности. В соответствии с общим представлением о вероятности волновая функция нормируется на единицу:

$$\int |\Phi|^2 d\bar{r}_1 \ldots d\bar{r}_n = 1 . \qquad (3.1)$$

Вероятность обнаружить электрон 1 в точке $\bar{r}_1$ независимо от положений других электронов равна

$$w_1 = \int |\Phi|^2 d\bar{r}_2 \ldots d\bar{r}_n . \qquad (3.2)$$

В случае независимых электронов волновая функция записывается в виде произведения одночастичных функций:

$$\Phi(\bar{r}_1 \ldots \bar{r}_N) = \prod_i \phi_i(\bar{r}_i). \qquad (3.3)$$

При этом, очевидно,

$$w_1 = |\phi_1(\bar{r}_1)|^2 \qquad (3.4)$$

в согласии с (3.2).

Нормировка (3.1) имеет смысл только в случае, когда все электроны сосредоточены в ограниченной области пространства (финитное движение). В случае инфинитного движения, например, электрона 1, ϕ остается отличной от нуля при всех $\bar{r}_1$. Нормировка (3.1) означает

при этом, что ф бесконечно мало, что весьма неудобно. Поэтому для инфинитного движения принимается иная нормировка: волновая функция полагается конечной и налагается определенное условие на ее амплитуду в асимптотической области $r_1 \to \infty$. Мы принимаем это условие таким, что

$$\int \Phi^{*}_{E'} \Phi_{E} d\bar{r}_1 \ldots d\bar{r}_N = \delta(E-E'). \qquad (3.5)$$

Выражение (3.5) называют нормировкой на δ-функцию от энергии.

Как известно, финитное движение связано с дискретным энергетическим спектром, т.е. допускаются лишь состояния, в которых энергия приобретает значение из некоторого дискретного набора. При инфинитном движении ограничения на энергию не возникают. Эта ситуация тесно связана с принципом неопределенности.

Таким образом, можно сказать, что нормировка согласно (3.1) или (3.5) имеет место соответственно для состояний дискретного или непрерывного спектра.

3.2. Определение средних значений и вероятностей переходов

Если волновая функция для состояния "A" известна, мы можем определить динамические характеристики системы как средние значения от соответствующих операторов. Среднее значение оператора определяется как диагональный матричный элемент:

$$\langle L \rangle \equiv \langle A|L|A\rangle = \int \Phi^{*}_{A} L \Phi_{A} d\bar{r}_1 \ldots d\bar{r}_N . \qquad (3.6)$$

В частности, энергия атома равна

$$E_A = \langle A|H|A\rangle, \qquad (3.7)$$

где H-гамильтониан атома:

$$H = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Z_n}{r} \right] + \sum_i \frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (3.8)$$

Здесь $\bar{p}=-i\hbar\nabla$ - оператор импульса, $r_{ij}=|\bar{r}_i-\bar{r}_j|$; суммирование проводится по всем N электронам атома.

В отсутствии внешнего возмущения атом может неограниченно долго

оставаться в данном состоянии. Поэтому такие состояния называются стационарными. Под влиянием внешнего поля V возможен переход из одного состояния в другое. Вероятность перехода A->B пропорциональна квадрату матричного элемента, связывающего эти состояния:

$$W_{AB} \sim |\langle A|V|B\rangle|^2 \qquad (3.9)$$

Таким образом знания волновых функций достаточно для определения как динамических характеристик данного состояния атома, так и для расчета различных процессов, связанных с изменением состояния атома.

По поводу стационарных состояний следует сделать два замечания. Первое относится к так называемым "спонтанным излучательным переходам", в которых атом самопроизвольно переходит на более низкий энергетический уровень с испусканием кванта $\hbar\omega=E_A-E_B$. В квантовой электродинамике показано, что фактически переход обусловлен взаимодействием атома с "нулевыми колебаниями" электромагнитного поля.

Второе замечание относится к случаю вырожденных состояний. Вырожденными называются состояния, описываемые различными волновыми функциями (т.е. различными квантовыми числами), но имеющие одинаковую энергию. Переход между такими состояниями не требует внешнего воздействия, т.е. может происходить самопроизвольно (за счет внутренних взаимодействий). Примером такого перехода является известный процесс автоионизации, т.е. переход из связанного состояния в состояние непрерывного спектра с той же энергией.

В соответствующих разделах курса мы остановимся на обоих процессах подробнее.

3.3. Волновое уравнение

Для нахождения волновой функции нужно решить волновое уравнение Шредингера.

$$i\hbar \frac{d\Phi(t)}{dt} = H\Phi(t). \qquad (3.10)$$

В отсутствии взаимодействий, явно зависящих от времени, получаем стационарное решение и уравнение Шредингера для стационарной вол-

новой функции $\Phi=\Phi(\bar{r}_1 \ldots \bar{r}_N)$:

$$\Phi(t) = \Phi\exp(-\frac{i}{\hbar}Et), \qquad H\Phi = E\Phi \tag{3.11}$$

Таким образом с принципиальной стороны задача формулируется весьма просто. Однако фактически получить явное решение уравнения (3.11) удается лишь для весьма ограниченного числа модельных случаев. Более того, даже численное решение на ЭВМ с гамильтонианом (3.8) фактически возможно лишь для системы с двумя электронами (атом He). Для проведения расчетов для реальных атомов приходится прибегать к приближенным методам. При этом гамильтониан H заменяется на приближенный гамильтониан H_0, для которого уравнение Шредингера можно решить аналитически или численно. Тем самым мы получаем исходное (нулевое) приближение $\Phi^{(0)}$ и $E^{(0)}$. Поправка за счет возмущения $V=H-H_0$ находится затем по теории возмущений.

§ 4. Приближение центрального поля

4.1. Общая формулировка приближения

Главные трудности в решении точной задачи о строении атома связаны с межэлектронным взаимодействием Σr_{ij}^{-1} в гамильтониане (3.8). В качестве нулевого приближения в теории атома электроны рассматриваются как квазинезависимые, причем каждый электрон движется в некотором центральном поле. Это означает, что гамильтониан разбивается на части:

$$H_0 = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + U_i(r_i) \right], \tag{4.1а}$$

$$V = \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i \left[\frac{Z_n e^2}{r_i} + U_i(r_i) \right]. \tag{4.1б}$$

Волновая функция квазинезависимых электронов, очевидно, записывается в виде произведения, а энергия равна сумме одноэлектронных энергий:

$$\Phi^{(0)}(\bar{r}_1 \ldots \bar{r}_N) = \phi_1(\bar{r}_1) \ldots \phi_N(\bar{r}_N) \equiv \prod_i \phi_i(\bar{r}_i), \quad E^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i, \tag{4.2}$$

и каждая одноэлектронная функция $\phi_i(\bar{r}_i)$ удовлетворяет уравнению центрального поля:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + U_i(r) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \tag{4.3}$$

Такое описание атома называется приближением центрального поля. В качестве центрального поля $U_i(r)$ можно принять поле ядра плюс усредненное по движению (распределению) поле N-1 электронов. Очевидно, что при этом само поле будет зависеть от функций ϕ_i. Такое поле называется самосогласованным. Задачу надо решать методом последовательных приближений: приняв какое-либо исходное поле, например чисто кулоновское, найти $\phi_i(\bar{r})$, уточнить по ним поля U_i и т.д. К методу самосогласованного поля мы еще вернемся позднее, но некоторые суждения о виде поля $U(r)$ можно получить из физических соо-

бражений, не решая общей задачи. Среднее поле электронов - это поле распределенного сферически симметричного заряда. Этот заряд экранирует поле ядра, причем чем дальше от ядра, тем сильнее экранировка. Вблизи ядра экранировка отсутствует, т.к. поле в центре сферы равно нулю. Таким образом поле U(r) можно записать в виде

$$U(r) = -\frac{\zeta(r)}{r}\;; \qquad \begin{array}{l}\zeta(0)=Z_n,\\ \zeta(r)_{r\to\infty} = z = Z_n - N + 1\end{array} \qquad (4.4)$$

Знак минус означает, что всюду U(r) - поле притяжения, т.к. нигде экранировка не может быть полной.

4.2. Электрон в центральном поле

Здесь мы рассмотрим общие свойства одночастичной волновой функции $\phi(\bar{r})$ - решения уравнения (4.3) с произвольным полем U(r) типа (4.4). Подставляя $p=-i\hbar\nabla$ и переходя к атомным единицам с единицей Ry для энергии, получим:

$$[-\nabla^2 + 2U(r) - \varepsilon]\phi(\bar{r}) = 0 \qquad (4.5)$$

В операторе ∇^2 можно разделить радиальные и угловые переменные, введя оператор квадрата углового момента $\hat{M}^2$, зависящий только от θ и φ. Уравнение (4.5) запишется в виде:

$$-\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\phi) + \frac{1}{r^2}\hat{M}^2\phi + 2U(r)\phi - \varepsilon\phi = 0 \qquad (4.6)$$

Будем искать решение, являющееся собственной функцией энергии, квадрата момента и проекции момента $\hat{M}_z$:

$$\hat{M}^2\phi = l(l+1)\phi, \qquad \hat{M}_z\phi = m\phi \qquad (4.7)$$

где l, m - целые числа, причем

$$l = 0,1,2,\ldots; \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots \pm l. \qquad (4.8)$$

l и m определяют величину момента и его проекции на ось Z. l называется орбитальным квантовым числом, m - магнитным квантовым числом (т.к. оно проявляется при наличии магнитного поля, характеризуя ориентацию атома относительно поля). В дальнейшем мы будем говорить о моменте l подразумевая, что квадрат модуля момента ра-

вен $l(l+1)$. В обычных единицах момент равен $\hbar l$.

Решения (4.7) записываются в виде произведения функций от r и ϑ,φ:

$$\phi(\bar{r}) = \frac{1}{r}P(r)\cdot Y_{lm}(\vartheta\varphi), \quad (4.9)$$

где множитель $1/r$ выделен для удобства. Радиальная функция $P(r)$ удовлетворяет уравнению:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + 2U(r) - \varepsilon\right]P(r) = 0 \quad (4.10)$$

Состояние электрона в соответствии с (4.7), (4.10) определяется набором значений ε, l, m. При этом энергия ε не зависит от m, т.е. состояние вырождено с кратностью $2l+1$. Эта величина называется статистическим весом состояния ε,l и будет обозначаться $g_{\varepsilon l}$.

В спектроскопии принято обозначать состояния с заданным l определенной буквой, а именно:

$$\begin{array}{l} l = 0,1,2,3,4,\ldots \\ \text{обозначение: } s,p,d,f,g,\ldots \end{array} \quad (4.11)$$

4. 3. Угловые функции

Согласно (4.9) в центральном поле функция ϕ разделяется на радиальный и угловой множители. Угловая функция $Y_{lm}(\vartheta\varphi)$ не зависит от поля $U(r)$, т.е. одинакова для всех атомов. Очевидно, Y_{lm} удовлетворяет тому же уравнению (4.7):

$$\hat{M}^2 Y_{lm} = l(l+1)Y_{lm}; \qquad \hat{M}_z Y_{lm} = mY_{lm} \quad (4.7а)$$

Такие функции называются сферическими. Как обычно, будем полагать Y_{lm} нормированной на единицу. Функции с разными l,m, как собственные функции одного уравнения (4.7а), ортогональны. Объединяя условия ортогональности и нормировки имеем:

$$\int Y^*_{l'm'}(\vartheta\varphi)Y_{lm}(\vartheta\varphi)dO = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \quad (4.12)$$

где $dO=\sin\vartheta d\vartheta d\varphi$ - элемент телесного угла.

Сферическую функцию можно представить в виде

$$Y_{lm}(\vartheta\varphi) = CP_{lm}(\vartheta)e^{im\varphi}, \tag{4.13}$$

где $P_{lm}(\vartheta)$ - присоединенный полином Лежандра, множитель C определяется условием нормировки (4.12).

4.4. Радиальные функции

Рассмотрим теперь общие свойства решения радиального уравнения

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + 2U(r) - \varepsilon\right]P(r) = 0 \tag{4.10}$$

Слагаемые в квадратных скобках соответствуют кинетической, центробежной, потенциальной и полной энергии. Радиальное уравнение отражает всю специфику конкретного атома. Потенциал $U(r)$ согласно (4.4) есть поле притяжения, причем эффективный заряд $\zeta(r)$ растет с приближением к ядру (ослабляется экранировка). Из непрерывности $\phi(r)$ следуют граничные условия:

$$P(0)=0; \qquad P(r) \text{ при } r\to\infty \text{ ограничено} \tag{4.14}$$

Для однородного уравнения общее решёние фактически содержит одну произвольную постоянную; вторая - просто нормировочный множитель. При $r\to\infty$ решение (4.10) можно записать в виде:

$$P(r) \sim e^{-\alpha r} + Ce^{\alpha r}, \quad r\to\infty, \qquad \alpha=\sqrt{-\varepsilon}\ , \tag{4.15}$$

причем $C = C(\varepsilon)$ определяется граничным условием $P(0)=0$. Дальнейшее зависит от знака ε.

4.4.1. $\varepsilon<0$ - связанные состояния

При $r\to\infty$ $P(r)$ ограничена только если $C(\varepsilon)=0$. Поскольку величина C определяется граничным условием при $r=0$, это возможно лишь при некоторых отдельных значениях $\varepsilon=\varepsilon_n$. Таким образом при $\varepsilon<0$ допустимый набор энергий имеет дискретный характер (дискретный спектр). При этом электрон движется в ограниченной области пространства $r \lesssim 1/\alpha_n$, $\alpha_n=|\varepsilon_n|^{1/2}$, т.е. находится в связанном состоянии.

Очевидно, вообще говоря, ε_n зависит от l. Совокупность энергетических уровней ε_n при заданном l называется спектральной серией. Можно показать, что в случае поля (4.4) с кулоновской асимптотикой

число состояний в каждой серии бесконечно, причем существует конечное наинизшее состояние с энергией ε_{min} (поскольку $\varepsilon_n<0$, $|\varepsilon_{min}|\geq|\varepsilon_n|$). При $\varepsilon_n\to 0$ имеет место точка сгущения уровней.

Условимся нумеровать состояния в порядке возрастания ε вдоль серии, причем для низшего состояния примем $n=n_{min}=l+1$. Определенный таким образом номер уровня n называется главным квантовым числом. Таким образом каждый энергетический уровень характеризуется двумя квантовыми числами n,l – "главным" и "орбитальным". В соответствии с (4.11) и условием нумерации имеем следующие состояния:

s – серия (l=0) – 1s,2s,3s,4s.........
p – серия (l=1) – 2p,3p,4p.........
d – серия (l=2) – 3d,4d.........
f – серия (l=3) – 4f......... и т.д.

Для полной характеристики состояния (т.е. волновой функции ϕ) необходимо еще третье квантовое число m – "магнитное", по которому имеет место вырождение.

Отметим, что принятое в атомной спектроскопии правило нумерации: $n\geq l+1$ является чисто условным. Оно, однако, удобно, т.к. при этом для атома водорода воспроизводится формула Бора (см. ниже §5.1). В ядерной спектроскопии принято другое правило нумерации состояний.

Радиальные функции и энергии будем теперь писать в виде $P_{nl}(r)$ и $\varepsilon_{nl}\equiv\varepsilon(n,l)$. Они получаются как собственные значения и собственные функции уравнения (4.10) при граничных условиях (4.14). При $\varepsilon<0$ (а в ряде случаев и при $\varepsilon>0$) $P_{nl}(r)$ можно выбрать действительными. Функции с одинаковыми l удовлетворяют условиям ортогональности и нормировки:

$$\int_0^\infty P_{n'l}(r)P_{nl}(r)dr=\delta_{nn'}. \tag{4.16}$$

Условия (4.12) и (4.16) обеспечивают нормировку и ортогональность полной функции

$$\int\phi^*_{n'l'm'}\phi_{nlm}dr\equiv\langle n'l'm'|nlm\rangle=\delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}. \tag{4.17}$$

Остановимся теперь коротко на поведении функций $P_{nl}(r)$. Из уравнения (4.10) с учетом условий $P_{nl}(0)=0$, $C(\varepsilon)=0$ находим:

$$
\begin{aligned}
r \to 0: &\quad P_{nl}(r) \sim r^{l+1} \\
r \to \infty &\quad P_{nl}(r) \sim r^{\mu} e^{-\alpha r} = e^{-\alpha r + \mu \ln(r)}; \\
&\quad \alpha = \sqrt{-\varepsilon}\ ; \quad \mu = z/\alpha
\end{aligned}
\qquad (4.18)
$$

Наличие логарифмического члена в асимптотике $P_{nl}(r)$ характерно для кулонова поля. В промежуточной области $P_{nl}(r)$ может осциллировать (рис.1). Из общей теории дифференциальных уравнений, однако, следует, что в низшем состоянии ($n_0=l+1$) функция $P_{n_0 l}(r)$ не имеет узлов, за исключением краевых точек $(0,\infty)$. Для каждого последующего n $P_{nl}(r)$ приобретает один узел, так что общее число узлов (не считая краевых точек) равно $n-l-1$. Последний максимум всегда наиболее высок и широк. Он называется главным максимумом радиальной функции и соответствует области, где наиболее вероятно обнаружить электрон. Положение главного максимума r_m можно приближенно оценить по асимптотической формуле (4.18)

$$
r_m \cong \frac{\mu}{\alpha} = \frac{z}{|\varepsilon_{nl}|} \qquad (4.19)
$$

4.4.2. $\varepsilon > 0$ – свободное состояние

При $\varepsilon > 0$ на параметр C в (4.15) не накладывается каких-либо ограничений. Асимптотику $P(r)$ можно при этом переписать в виде

$$
P(r) \sim e^{-ikr} + Ce^{ikr} \sim \sin(kr+\eta), \quad k = \sqrt{k}, \qquad (4.20)
$$

если положить $C=-e^{-2i\eta}$. Здесь k-волновое число или импульс. Как видно, $P(r)$ остается конечной на любом расстоянии от атомного остатка (свободное состояние электрона). Возможны любые значения энергии, т.е. при $\varepsilon>0$ мы имеем непрерывный спектр. Поэтому будем характеризовать состояние не дискретными квантовыми числами n, а энергией ε. Радиальные функции будем обозначать $P_{\varepsilon l}(r)$.

В поле с кулоновской асимптотикой (4.20) нужно уточнить, учтя предэкспоненциальный множитель при решении уравнения. В результате так же, как в (4.18), получаем "кулоновский логарифм":

$$P(r) \sim \sin(kr+z/k\cdot\ln(r)+\eta), \qquad (4.21)$$

Нормировка функций непрерывного спектра осуществляется в соответствии с (3.5):

$$\int_0^\infty P_{\varepsilon' l}(r)P_{\varepsilon l}(r)dr = \delta(\varepsilon'-\varepsilon). \qquad (4.22)$$

4.5. Четность

Состояние электрона в центральном поле характеризуется тремя квантовыми числами nlm (в непрерывном спектре εlm). Эти квантовые числа соответствуют трем динамическим переменным, которые сохраняются в центральном поле - энергии, орбитальному моменту, проекции момента. Можно сказать и в общем случае, что используемые для описания системы квантовые числа являются "правильными" только в том случае, когда они соответствуют сохраняющимся величинам, операторы которых коммутируют с гамильтонианом.

Гамильтониан центрального поля коммутирует также с оператором инверсии I - изменением знаков всех координат. Если при инверсии волновая функция не меняется или меняет знак:

$$I\phi(\bar r) \equiv \phi(-\bar r) = \pm\phi(\bar r), \qquad (4.22)$$

то говорят, что состояние имеет определенную четность - соответственно четно или нечетно.

Для состояний, описываемых волновой функцией (4.9),

$$I\phi(\bar r) = \frac{1}{r}P_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\pi-\vartheta,-\varphi) = (-1)^l\cdot\frac{1}{r}P_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\vartheta\varphi), \qquad (4.24)$$

т.е. четность состояния задана и равна $(-1)^l$.

Задание четности не несет, вообще говоря, дополнительной информации о состоянии. Оно, однако, полезно для исследования матричных элементов. В частности, не трудно показать, что для нечетных операторов (например, $\bar r$, $\bar p$ и т.п.) отличны от нуля лишь недиагональные матричные элементы между состояниями различной четности, т.е. при Δl - нечетном.

Для атома H имеет место вырождение по l (см. также §5.1). Это

означает, что наряду с (4.9) можно рассматривать состояние с волновой функцией вида

$$\Phi = \sum_l C_l \Phi_{nlm} = \sum_l C_l \frac{1}{r} P_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \qquad (4.25)$$

Такие состояния не имеют определенной четности.

§ 5. Энергетический спектр и оптические переходы

5.1. Водород и изоэлектронная последовательность [Н]

Для чисто кулоновского поля $U(r) = -\frac{z}{r}$ можно получить аналитическое решение радиального уравнения в виде ($\varepsilon<0$) :

$$P_{nl}(r) = Ar^{\mu} e^{-\alpha r} \Sigma_k b_k r^{-k} \qquad (5.1)$$

Подставляя (5.1) в (4.10), получим рекуррентное соотношение для коэффициентов b_k. Мы не будем останавливаться на деталях (см. курсы квантовой механики); приведем результат. Чтобы $P_{nl}(r)$ была ограничена при $r \to \infty$, необходимо, чтобы ряд обрывался на некотором k_1. Из условия $b_{k_1+1}(\varepsilon l)=0$ получаем

$$\varepsilon_k = -z^2/n^2, \qquad n = l+1+k_1 \qquad (5.2)$$

т.е. снова получаем формулу Бора при условии нумерации уровней $n \geq l+1$. Как и в теории Бора, состояния оказываются вырожденными по орбитальному квантовому числу l. Полная кратность вырождения n-го уровня

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \qquad (5.3)$$

Основное состояние водородоподобного иона [Н], очевидно, 1s. Излучение происходит при переходе $m \to n$. При этом испускается квант с энергией

$$\hbar\omega_{mn} = z^2\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) Ry \qquad (5.4)$$

Всю совокупность линий делят на спектральные серии в зависимости от n:

Серия Лаймана $\hbar\omega_{m1} = z^2\left(1 - 1/m^2\right) Ry$

Серия Бальмера $\hbar\omega_{n2} = z^2\left(1/4 - 1/n^2 \right)$ Ry

Серия Пашена $\hbar\omega_{n3} = z^2\left(1/9 - 1/n^2 \right)$ Ry

и т.д. Здесь Ry = 13,62эв = 109678см$^{-1}$.

Последовательные линии серии Лаймана обозначаются $L_\alpha, L_\beta, \ldots$ для переходов с Δn=1,2.... Соответствующие линии в серии Больмера обозначаются $H_\alpha, H_\beta \ldots$.

5.2. Другие поля

В поле $U=-\zeta(r)/r$ $\varepsilon=\varepsilon(n,l)$, т.е. зависит как от n, так и от l. В большинстве случаев зависимость от n сильнее, чем от l, и уровни группируются в группы с одинаковыми n и различными l. С увеличением l энергия ε растет ($|\varepsilon|$ убывает). Это связано с тем, что при малых l электрон заметное время проводит вблизи ядра, где $\zeta(r) \gg z$. Другими словами при малых l электрон существенным образом проникает в область меньшей экранировки. Поскольку везде $\zeta(r) \geq z$, все уровни ε_{nl} лежат ниже соответствующих водородоподобных:

$$\varepsilon_{nl} < \varepsilon_n^H = -z^2/n^2\,\mathrm{Ry} \tag{5.5}$$

При больших l электрон почти все время находится в области асимптотического поля, т.е. уровни становятся водородоподобными.

Энергию электрона в поле U(r) удобно записать в виде

$$\varepsilon_{nl} = -\frac{z^2}{(n-\Delta)^2}\,\mathrm{Ry}. \tag{5.6}$$

Определяемая этим соотношением величина Δ называется квантовым дефектом.

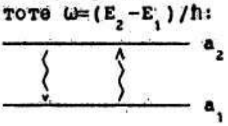
Из сказанного выше следует, что $\Delta \geq 0$ и убывает с ростом l. Для больших l $\Delta \to 0$. Понятие квантового дефекта особенно полезно потому, что Δ в основном зависит от l и лишь весьма слабо от n. Это значит, что вдоль спектральной серии $\Delta \approx$ const. Зная ε_{nl} для первых уровней серии можно определить $\Delta(l)$ и затем ε_{nl} для остальных уровней.

Схему уровней атома удобно изобразить в виде диаграммы

рис.2,3). Штриховка изображает непрерывный спектр. Вниз от границы непрерывного спектра откладывается величина $-\varepsilon_{nl}/Z^2$. Для (H) эта величина не зависит от z; для других полей - зависит от z, но сравнительно слабо. Вправо идут спектральные серии s,p,d.... Волнистые линии означают излучательные переходы. Диаграммы для реальных атомов будут рассмотрены позднее.

5.3. Оптические переходы

При взаимодействии с полем излучения атом может переходить с уровня на уровень, испуская или поглощая фотон. Вероятность перехода a_1-a_2 пропорциональна спектральной плотности излучения на частоте $\omega=(E_2-E_1)/\hbar$:



$$\hbar\omega = \Delta E = E_2 - E_1$$

Кроме того, даже при нулевой плотности излучения атом может из возбужденного состояния перейти в более низкое a_1, испустив фотон $\hbar\omega$. Такие переходы называются спонтанными. Вероятность любого типа перехода пропорциональна квадрату матричного элемента от гамильтониана взаимодействия излучения с веществом.

Подробнее процессы излучения и поглощения мы рассмотрим позднее. Здесь же приведем лишь выражение для вероятности спонтанного перехода $a_2 \to a_1$ в наиболее важном случае "дипольного излучения". Эта величина называется коэффициентом Эйнштейна A_{21}. Для невырожденных состояний a_2 и a_1

$$A_{21} = \frac{\Delta\varepsilon^3}{6\cdot 137^3\tau_0}\,|\langle a_2|\bar{r}|a_1\rangle|^2, \qquad \tau_0 = \frac{a_0}{v_0} = \frac{\hbar^3}{me^4}$$

где τ_0 - атомная единица времени; $\Delta\varepsilon = \Delta E/Ry = \hbar\omega/Ry$. A_{21} имеет размерность $сек^{-1}$ и порядок величины $10^{10}\,сек^{-1}$ (при z=1). В действительности каждое состояние вырождено по магнитным квантовым числам m. Вероятность перехода надо просуммировать по конечным состояниям m_1 и усреднить по начальным состояниям m_2. Обозначив статвес сос-

тояния a_2 через $g_2=2l_2+1$, получаем:

$$A_{21} = \frac{\Delta\varepsilon^3}{6\cdot 137^3\tau_0 g_2}\sum_{m_1 m_2}|\langle n_2 l_2 m_2|\bar{r}|n_1 l_1 m_1\rangle|^2, \tag{5.6}$$

Матричный элемент от векторного оператора $\bar{r}$ отличен от нуля только при выполнении условия

$$\Delta l = l_2 - l_1 = \pm 1 \tag{5.7}$$

Это соотношение называется правилом отбора. Оно является следствием сохранения момента и четности системы "атом + поле излучения". В случае дипольного излучения фотон обладает моментом $s_\nu=1$ и является нечетной частицей. Из сохранения момента системы следует $\bar{l}_2=\bar{l}_1+\bar{s}_\nu$, т.е. l_1 может принимать значения l_2+1, l_2, l_2-1. Из сохранения четности следует (ср.§4.п.5) Δl – нечетное. Два условия дают (5.7).

III. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЙ АТОМ

§ 6. Распределение электронов по оболочкам

6.1. Спиновый момент

В приближении центрального поля волновая функция электрона была представлена в виде

$$\phi(\bar{r}) = \frac{1}{r}P_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\vartheta\varphi),$$

В действительности каждый электрон обладает спином - внутренним моментом количества движения $\bar{s}$. В каком-то смысле это свойство подобно моменту волчка, но аналогия весьма ограничена. Величина собственного момента для всех электронов одинакова $s=1/2$; его проекция на ось Z может принимать два значения $m^s = \pm 1/2$.

Полная волновая функция электрона должна описывать и его собственный момент, т.е. она имеет вид

$$\phi(\bar{r},\sigma) = |nlm\,m> = \frac{1}{r}P_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\vartheta\varphi)\eta_{m^s}(\sigma), \qquad (6.1)$$

Здесь и ниже проекция орбитального момента l обозначается m^l. Спиновая координата σ принимает дискретные значения $\pm 1/2$. Для частиц с заданным значением m^s $\eta_{m^s}(\sigma)=\delta(\sigma,m^s)$. Возможны разумеется и смешанные состояния. Во всех случаях

$$\sum\eta_{m'}(\sigma)\eta_{m''}(\sigma) = \delta(m',m'') \qquad (6.2)$$

и следовательно

$$<n_1 l_1 m_1^l m_1^s | n_2 l_2 m_2^l m_2^s> = \delta(n_1,n_2)\delta(l_1,l_2)\delta(m_1^l,m_2^l)\delta(m_1^s,m_2^s) \qquad (6.3)$$

В рамках нерелятивистской теории спин электрона не входит непосредственно в уравнение Шредингера и потому не сказывается на орбитальном движении одного электрона. Однако благодаря тождественности электронов величина спина налагает условия на симметрию волновой функции и, следовательно, сказывается на распределении электронов в многоэлектронном атоме (см. п. 6.2).

6.2. Распределение по оболочкам

Оболочкой мы будем называть группу одноэлектронных состояний с данными n,l и произвольными m^l, m^s [1]. Распределение электронов в атоме по состояниям определяется двумя основными принципами: принципом минимума энергии и принципом Паули. Согласно первому - электроны занимают энергетически низшие доступные состояния. Однако принцип Паули не позволяет всем электронам расположиться в самом низком состоянии 1s. Согласно принципу Паули в каждом состоянии может находиться не более одного электрона.

Энергия электрона в приближении центрального поля не зависит от квантовых чисел $m^l m^s$, т.е. все электроны в оболочке имеют одну и ту же энергию. Очевидно, что в каждой оболочке может находиться не более

$$g_{nl} = 2(2l+1) \qquad (6.4)$$

электронов, т.е. в ns оболочке - не более 2 электронов, в np оболочке - не более 6 и т.д. Величина g_{nl} называется статистическим весом состояния nl.

Число состояний с данными n и любым l, очевидно, равно

$$g_n = \sum_{l=0}^{n} 2(2l+1) = 2n^2 \qquad (6.4)$$

Состояние, в котором q электронов находятся в оболочке nl, будем в дальнейшем обозначать nl^q $(1 \leqslant q \leqslant g_{nl})$.

Принцип Паули связан с тождественностью электронов и с тем, что спин электрона - полуцелый. Тот же принцип можно сформулировать на координатном языке: в одной точке не может находиться более одного электрона с данным направлением спина. Это означает, что $\Phi(\bar{r}_1\sigma_1, \ldots \bar{r}_N\sigma_N)$ обращается в нуль при $\bar{r}_i = \bar{r}_j$ для любой пары

---

[1] В литературе для состояний nl часто используется термин подоболочка, а оболочкой называют совокупность подоболочек с данными n и любыми l.

электронов с параллельными спинами. Для электронов с антипараллельными спинами это ограничение отсутствует. Таким образом, благодаря принципу Паули ориентация спинов сказывается на распределении плотности электронов.

6.3. Периодическая система

Принцип минимума энергии и принцип Паули определяют для каждого атома в нормальном состоянии распределение электронов по оболочкам nl. Тем самым мы приходим к оболочечной теории периодической системы Менделеева. В соответствии со сказанным в разделе II наиболее существенно для энергии главное квантовое число n, а при данном n энергия растет с ростом l. Поэтому оболочки заполняются в последовательности 1s, 2s, 2p, 3p, 3d, ...

Оболочке 1s соответствуют атомы: H(1s) и He($1s^2$). Далее следует 2-й период, в котором заполняются оболочки 2s и 2p: Li(2s), Be($2s^2$), B(2p), ... Для краткости мы, где можно, будем опускать уже заполненные оболочки.

В третьем периоде заполняются оболочки 3s и 3p: до Ar($3s^2 3p^6$). Далее последовательность заполнения оболочек нарушается. Энергетически состояние 4s оказывается более выгодным, чем 3d, т.е. за Ar следуют K(4s), Ca($4s^2$) и лишь затем Sc($3d4s^2$), Ti($3d^2 4s^2$) и т.д.

Объяснить это нарушение можно следующим образом. С приближением к центру атома поле притяжения быстро растет, т.к. экранировка ядра электронами уменьшается. Электрон 3d в среднем находится несколько ближе к ядру, чем 4s, но в области наиболее сильного поля $\phi_{3d} \sim r^2$, т.е. весьма мала. В то же время ϕ_{4s} = const при $r \to 0$ и область малых r дает существенный вклад в энергию. Поэтому $\varepsilon(4s) < \varepsilon(3d)$ (напомним, что энергия притяжения отрицательна). Из этого объяснения видно, что нарушение последовательности заполнения связано с тем, что при z=1 отношение эффективных зарядов $\zeta(0)/\zeta(\infty) = Z_{яд}/z$ – велико. Для ионов достаточно высокой кратности (z>>1) это отношение меньше и последовательность заполнения восстанавливается: $\varepsilon(3d) < \varepsilon(4s)$ при z>>1 (фактически уже при z>3).

В литературе часто используется "правило n+1", согласно которому последовательность заполнения оболочек определяется величиной n+1. Как видно из сказанного, это правило справедливо только для нейтральных атомов и первых ионов. Вообще, помимо периодической системы, для нейтральных атомов можно говорить о периодических системах для ионов различной кратности. Очевидно, эти системы будут несколько различны.

§ 7. Нецентральное взаимодействие и термы

7.1. Нецентральное взаимодействие

В приближении центрального поля энергия атома определяется набором квантовых чисел $n_i l_i$ для всех электронов. Такой набор будем называть конфигурацией и обозначать (nl). Состояние атома характеризуется конфигурацией (nl) и набором квантовых чисел (m) - проекций моментов $m^l_i m^s_i$. Если H_0 - гамильтониан центрального поля, то:

$$H_0 \Phi^{(0)}_{(nlm)} = \sum_i \left[p_i^2 + 2U_i(r_i) \right] \Phi^{(0)}_{(nlm)} = E^{(0)}_{(nl)} \Phi^{(0)}_{(nlm)} \qquad (7.1)$$

причём

$$E^{(0)}_{(nl)} = \sum_i \varepsilon_{n_i l_i}, \qquad U(r) = -\frac{\zeta(r)}{r},$$
$$\Phi^{(0)}_{(nlm)} = \prod_i \phi_i(r_i \sigma_i) = \prod_i |n_i l_i m^l_i m^s_i>. \qquad (7.2)$$

Каждое состояние (nlm) многократно вырождено. Кроме функций (7.2) собственной функцией H_0 является любая линейная комбинация

$$\Phi = \sum_{(m)} \sum_P C_{(m)} C_p \hat{P} \Phi^{(0)}_{(nlm)}, \qquad (7.3)$$

где сумма берется по наборам магнитных квантовых чисел (m) и по всевозможным перестановкам $\hat{P}$ электронов.

Ограничимся пока нерелятивистским приближением. Тогда гамильтониан многоэлектронного атома равен (в ед.Ry):

$$H = H_0 + V$$
$$V = \sum_{i \neq j}' \frac{2}{r_{ij}} - \sum_i \frac{2Z_n}{r_i} - \sum_i 2U_i(r_i) \qquad (7.4)$$

При решении точной задачи вырождение по (m) по крайней мере частично снимается. Взаимодействие V нецентрально; оно зависит от межэлектронных расстояний и, следовательно, от взаимной ориентации орбит (т.е. от m^l_i) и от симметрии волновой функции (т.е. от m^s_i). Для решения задачи в I порядке теории возмущений с учетом

вырождения мы должны решить систему уравнений:

$$\sum_{a'} (V_{aa'} - \Delta E \cdot \delta(a,a'))C_{a'} = 0 \qquad (7.5)$$

где индексы a и a′ – наборы (m) при заданной конфигурации (nl). Поправка к энергии I порядка ΔE определяется решением векового уравнения:

$$|V_{aa'} - \Delta E \cdot \delta_{aa'}| = 0,$$

а коэффициенты $C_a = C_{(a)}$ определяют "правильную" волновую функцию согласно (7.3). Матрица $H_{aa'}$ в новых функциях будет диагональна. Поэтому описанную процедуру часто называют диагонализацией $H_{aa'}$.

Указанная процедура требует громоздких численных расчётов. Можно, однако, угадать (классифицировать) "правильные" волновые функции, не прибегая к расчётам[2]. Правильная функция должна быть собственной функцией всех динамических переменных, которые сохраняются вместе с энергией атома. Такими переменными являются прежде всего полные моменты – орбитальный $\bar{L}$ и спиновый $\bar{S}$:

$$\bar{L} = \sum_i \bar{l}_i, \qquad \bar{S} = \sum_i \bar{s}_i \qquad (7.6)$$

Вместо векторных характеристик мы будем, как обычно, использовать величины моментов L и S и их проекции на ось Z – M_L и M_S. Другими словами, правильные функции являются собственными функциями операторов L^2, S^2, L_z, S_z:

$$\hat{L}^2\Phi = L(L+1)\Phi, \qquad \hat{S}^2\Phi = S(S+1)\Phi \qquad (7.7)$$

$$\hat{L}_z\Phi = M_L\Phi, \qquad \hat{S}_z\Phi = M_s\Phi$$

$$\Phi = |\gamma LSM_LM_S> \qquad (7.8)$$

где γ – набор прочих квантовых чисел (в т.ч.(nl)). Состояние γLS вырождено по M_LM_S, т.е. статистический вес состояния равен

---

[2] Отметим, что при $V\to0$ поправка к энергии $\Delta E\to0$, но коэффициенты $C_{(a)}$ остаются конечными. Поэтому "правильные" функции имеют смысл независимо от величины поля.

$\gamma_{LS}=(2l+1)(2S+1)$.

7.2. Система из двух электронов

Состояние системы двух электронов полностью определяется заданием конфигураций и полных моментов: $n_1 l_1 n_2 l_2 LSM_L M_S$. При этом L в соответствии с правилами векторного сложения квантовой механики может принимать все целочисленные значения от $|l_1-l_2|$ до l_1+l_2. Аналогично S может быть равно $s_1-s_2=0$ или $s_1+s_2=1$. Проекции моментов складываются алгебраически, т.е. $M_L=m^l_1+m^l_2$, $M_s=m^s_1+m^s_2$.

Нетрудно убедиться, что число состояний в представлении $(nl)LSM_L M_S$ то же, что в представлении $(nl)m^l_1 m^s_1 m^l_2 m^s_2$:

$$\sum_{LS}(2L+1)(2S+1) = 4(2l_1+1)(2l_2+1) \tag{7.9}$$

Это частный случай общего "принципа спектроскопической стабильности": число возможных состояний N-электронной системы не зависит от представления. Этот принцип очень удобен для проверки правильности и полноты выбранного представления. В некоторых случаях его можно использовать для нахождения возможных состояний системы. Ниже мы воспользуемся этим приемом.

Волновая функция двух электронов в представлении полных моментов определяется линейной комбинацией (7.3). Очевидно, что при этом орбитальные и спиновые функции преобразуются независимо, а радиальные функции $P_{nl}(r)$ вообще не затрагиваются преобразованием, т.к. не зависят от (m). Это означает, что коэффициенты $C_{(m)}$ не зависят от квантовых чисел n. Эти коэффициенты описывают преобразование от функций $|l_1 l_2 m^l_1 m^l_2>$ к функциям $|l_1 l_2 LM_L>$ и аналогично для спиновых функций. Перепишем (7.3) в более явной форме:

$$\Phi_{LSM_LM_S} = |n_1 l_1 n_2 l_2 LSM_L M_S> = \sum_{m^l_1 m^l_2\, m^s_1 m^s_2} (l_1 l_2 LM_L|l_1 m^l_1 l_2 m^l_2)(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}SM_S|\tfrac{1}{2}\,m^s_1\,\tfrac{1}{2}\,m^s_2)\cdot|n_1 l_1 m^l_1 m^s_1>|n_2 l_2 m^l_2 m^s_2> \tag{7.10}$$

Матричны элементы типа $(j_1 j_2 JM|j_1 m_1 j_2 m_2)$, где j и J соответствуют орбитальным или спиновым моментам, называются коффициентами

Клебша-Гордона. Эти коэффициенты не зависят от каких-либо взаимодействий электронов, т.е. определяют лишь переход от одного описания пары моментов к другому описанию. Их можно определить весьма общими методами, например, с помощью теории групп. Два коэффициента в формуле (7.10) функционально совершенно одинаковы и отличаются лишь значениями аргументов.

Часто вместо коэффициентов Клебша-Гордона используются более симметричные величины - "3j-символы":

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 + m_3} \frac{1}{(2j_3+1)^{1/2}} (j_1 j_2 j_3 -m_3 | j_1 m_1 j_2 m_2) \qquad (7.11)$$

Основные соотношения для 3j-символов приведены в конце этого раздела.

7.3. Генеалогическая схема, термы

В случае трёх и более электронов задания полных моментов уже недостаточно для полной характеристики системы. Нужно задать ещё промежуточные суммы. Так для трёх электронов сначала складываются моменты двух электронов $\bar{l}_1+\bar{l}_2=\bar{L}_2$, затем к $\bar{L}_2$ добавляется момент третьего электрона $\bar{l}_3$: $\bar{L}_2+\bar{l}_3=\bar{L}$. Разумеется точно сохраняется лишь полный момент $\bar{L}$. Для промежуточных моментов $(\bar{L}_2)$ приближённо сохраняется их модуль, аналогично сохранению модулей $l_1, l_2 \ldots$. Всё сказанное можно повторить для спинов.

Совокупность моментов $l_1 l_2 (L_2) l_3 L M_L$ и $\frac{1}{2}\frac{1}{2}(S_2)\frac{1}{2} S M_S$ полностью определяет состояние системы трех электронов. Возможен и другой набор состояний, например, $l_1 l_3 (L_2') l_2 L M_L$. Эти правила можно очевидным образом распространить на любое число электронов. Задание последовательности сложения моментов называется <u>генеалогической схемой</u>. Состояние многоэлектронного атома, определяемое данной генеалогической схемой и полными моментами L, S, называется <u>термом</u>;

$$n_1 l_1 n_2 l_2 (L_2 S_2) n_3 l_3 (L_3 S_3) \ldots LS \equiv \gamma LS, \qquad (7.12)$$

где через γ обозначена совокупность всех других квантовых чисел, определяющих состояние.

Для нас основной интерес представляет внешний (оптический) электрон, с переходами которого связан спектр излучения атома. Атом без оптического электрона называется атомным остатком ("core"). Обозначив состояние атомного остатка $(\gamma_c L_c S_c)$ и состояние оптического электрона nl, можно записать терм в форме:

$$(\gamma_c L_c S_c)\, nlLS \qquad (7.12')$$

Во многих случаях мы будем для простоты ограничиваться указанием лишь значений полных моментов LS.

Подобно тому как состояния с l=0,1,2... обозначались s,p,d..., состояния с данным L обозначаются соответствующими большими буквами:

$$\begin{matrix} L = 0, & 1, & 2, & 3, & \ldots \\ S, & P, & D, & F, & \ldots \end{matrix} \qquad (7.13)$$

Пару чисел LS принято записывать в форме ^{2S+1}L. В соответствии со значениями 2S+1=1,2,3... говорят о синглетных, дублетных, триплетных ... термах (см.ниже - раздел о тонкой структуре). Для двух электронов, например, возможны термы $^1S, ^3S, ^1P, ^3P$... . Для трёх электронов spd возможны термы:

$sp(^1P)d\ ^2P,\ \ sp(^1P)d\ ^2D,\ \ sp(^1P)d\ ^2F,$
$sp(^3P)d\ ^{2,4}P,\ \ sp(^3P)d\ ^{2,4}D,\ \ sp(^3P)d\ ^{2,4}F$

где $^{2,4}P$ означает: ^2P и ^4P.

Для атома с электронной конфигурацией (nl), заданной генеалогической схемой и моментами LS, волновая функция состояния описывается линейной комбинацией (7.3):

$$\Phi = |\gamma LSM_L M_S\rangle = \sum_{(m)} C_{(m)} |(nlm)\rangle \qquad (7.14)$$

где коэффициенты $C_{(m)}$ - произведения коэффициентов Клебша-Гордона. Моменты $SLM_S M_L$ - точно сохраняются, а величины (nl) и промежуточные моменты сохраняются в I порядке. Поэтому матрица межэлектронного взаимодействия V - диагональна и изменение энергии в I порядке теории возмущений равно

$$\Delta E(\gamma LS) = \langle\gamma LS|V|\gamma LS\rangle \qquad (7.15)$$

Таким образом, состояние центрального поля (nl) расщепляется на термы γLS, т.е. вырождение частично снимается. Каждое состояние γLS остаётся вырождено с кратностью

$$g_{LS} = (2L+1)(2S+1) \qquad (7.16)$$

Для системы из двух электронов возможны состояния с параллельными спинами (S=1) и с антипараллельными (S=0). В первом случае электроны, как уже отмечалось выше (§6,п.2), не могут находиться в одной точке. Это означает, что среднее значение $\langle r_{12}\rangle$ при S=1 больше, чем при S=0. Поэтому энергия межэлектронного взаимодействия меньше при S=1:

$$\Delta E(^3L) < \Delta E(^1L) \qquad (7.17)$$

- триплетные уровни лежат ниже, чем синглетные (при данном L).

§8. Оболочки эквивалентных электронов

8.1. Эквивалентные электроны

Электроны , имеющие одинаковые nl, называются эквивалентными. Группу из k эквивалентных электронов будем обозначать nl^k или просто l^k. Такие электроны различаются лишь значениями пары магнитных квантовых чисел $m^l m^s$, которые будем здесь для краткости писать в виде $m_l^{\pm}$ (для $m^s = \pm\frac{1}{2}$).

Согласно принципу Паули значения $m_l^{\pm}$ для всех k электронов должны быть различны. Поэтому не все термы LS оказываются возможны. Так для двух электронов s^2 возможна лишь комбинация 0^+0^- и, следовательно, один терм ^1S вместо двух: ^1S и ^3S. Комбинации 0^+0^+ и 0^-0^- запрещены принципом Паули, комбинация 0^+0^- для эквивалентных электронов совпадает с 0^-0^+.

Для системы p^2 возможны лишь термы $^1D, {}^3P, {}^1S$ из шести: $^{1,3}D$, $^{1,3}P$, $^{1,3}S$.

Доказательство проще провести, используя принцип спектроскопической устойчивости. Число возможных состояний для конфигурации p^2

определяется числом сочетаний из 6 величин $1^{\pm}$, $0^{\pm}$, $-1^{\pm}$ по две, т.е. равно 15. Состояние с параллельными спинами S=1 должно иметь разные m^l, т.е. $M \leq 1$. Получим терм ^3P, для которого число состояний $g(^3P)=(2L+1)(2S+1) = 9$. Состояние с максимальным L=2 возможно лишь при разных m^s: 1^+1^-, т.е. имеем терм ^1D, для которого $g(^1D)=5$. Таким образом мы использовали 14 из 15 возможных состояний. Единственным термом с g=1 является ^1S и мы получаем уже упомянутый набор термов. Аналогично можно показать, что для системы p^3 возможны термы $^4S, ^2P, ^2D$.

Для эквивалентных электронов теряет смысл понятие генеалогической схемы, т.к. мы уже не можем занумеровать электроны и указать последовательность сложения их моментов. Это означает, что терм атомного остатка для эквивалентных электронов не задан. Однако часто бывает удобным выполнить формальное разложение функции $|l^k LS\rangle$ по функциям, построенным по генеалогической схеме:

$$|l^k LS\rangle = \sum_{L_1 S_1} G^{LS}_{L_1 S_1} |l^{k-1}(L_1 S_1) l LS\rangle \tag{8.1}$$

Коэффициенты $G^{LS}_{L_1 S_1}$ называются генеалогическими коэффициентами. Они вычисляются общими методами атомной спектроскопии и табулированы в соответствующих руководствах.

8.2. Заполненные и почти заполненные оболочки

Число различных значений $m^l m^s$ равно 2(2l+1). Поэтому в группе l^k не может быть больше чем N=2(2l+1) электронов. Оболочка l^N называется заполненной. Для заполненной оболочки возможен единственный терм, для которого $M_L = M_S = 0$, т.е. терм ^1S. Распределение заряда в такой оболочке обладает максимальной сферической симметрией.

Атом в основном состоянии обычно имеет несколько заполненных, оболочек и одну незаполненную ("открытую"):

$$a = n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} \quad n l^k LS, \qquad N_i = 2(2l_i+1) \tag{8.2}$$

Мы опускаем указание моментов ^1S заполненных оболочек, т.к. их

роль   в схеме сложения моментов тривиальна.

Как правило, нас будут интересовать возбуждённые состояния, в которых возбуждён электрон из открытой оболочки:

$$a = n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} \ldots nl^{k-1}(L_c S_c) n'l'LS = (\gamma_c L_c S_c) n'l'LS \qquad (8.3)$$

Возможны и переходы из внутренних заполненных оболочек:

$$n_1 l_1^{N_1} \ldots n_i l_i^{N_i - 1} (^2L_i) \ldots nl^k (L_1 S_1) L_c S_c n'l'LS \qquad (8.4)$$

Такие конфигурации содержат три открытые оболочки. Поэтому они значительно сложнее: имеют много термов.

Конфигурация l^{N-1} называется почти заполненной оболочкой. Во многих отношениях она эквивалентна комбинации заполненной оболочки и одной "дырки". Термы такой оболочки те же, что у одного электрона (знак заряда, очевидно, не играет роли): возможен один терм ^2L, причём L=l. Аналогично оболочку l^{N-2} можно рассматривать как заполненную + 2 эквивалентные дырки. Её термы – те же, что для оболочки l^2.

8.3. Правило Гунда

Термы основной конфигурации (8.2) располагаются в соответствии с правилом Гунда: ниже лежат термы с максимальным S, а при одинаковых S ниже лежат термы с максимальным L. Условие (7.17), очевидно, удовлетворяет этому правилу.

§ 9. Правила отбора

Оптические переходы, сопровождающиеся испусканием кванта, подчиняются определённым правилам отбора. По существу эти правила отражают законы сохранения моментов и чётности. Для случая одного электрона правила отбора были рассмотрены в § 5.3.

Мы строим многоэлектронный атом на базисе приближения центрального поля, т.е. исходим из одноэлектронных волновых функций. При этом электромагнитное поле взаимодействует с одним оптическим

электроном. В результате квантовые числа атомного остатка $\gamma_c L_c S_c$ не меняются. Изменяются лишь квантовые числа оптического электрона nl и полные моменты LS. Из законов сохранения момента и чётности следует (как и в случае одного электрона): $\Delta l=\pm 1$, т.к. квант имеет момент 1 и является нечётным. Из сохранения момента следует также: $\Delta L=\pm 1,0$. Спин не взаимодействует с электромагнитным полем (с точностью до релятивистских эффектов), т.е. $\Delta S=0$.

Таким образом получаем следующие правила отбора:

$$\Delta\gamma_c = \Delta L_c = 0; \qquad (9.1)$$

$$\Delta l = \pm 1; \qquad (9.2)$$

$$\Delta L = \pm 1,0; \quad L_1 + L_2 \geqslant 1 \qquad (9.3)$$

$$\Delta S = 0 \qquad (9.4)$$

Условие $L_1 + L_2 \geqslant 1$ запрещает переход $0 \to 0$, который, очевидно, противоречит условию сохранения полного момента системы.

§ 10. Волновые функции и матричные элементы

10.1. Волновые функции многоэлектронного атома

Простейшей приближённой волновой функцией является функция вида (7.2):

$$\Phi^{(0)}_{(nlm)} = \prod_i |n_i l_i m^l_i m^s_i> = \prod_i \phi_i(\xi_i) \qquad (10.1)$$

где $\xi_i = (\bar{r}_i \sigma_i)$ - совокупность пространственных и спиновой координат. Функцию (10.1) будем называть функцией типа П (произведения). Эта функция неантисимметрична по перестановкам электронов и не является собственной функцией полных моментов L,S. Другими словами, функция типа П не удовлетворяет принципу Паули и не отражает схему сложения моментов в атоме.

Для устранения первого недостатка нужно построить антисимметричную линейную комбинацию функций П. Этому требованию удовлетворяет детерминант

$$D_{(nlm)} = \hat{A} \prod_i \phi_i(\xi_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\xi_1)\phi_1(\xi_2)\ldots\phi_1(\xi_N) \\ \phi_2(\xi_1)\phi_2(\xi_2)\ldots\phi_2(\xi_N) \\ \text{-----------------} \\ \phi_N(\xi_1)\phi_N(\xi_2)\ldots\phi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \qquad (10.2)$$

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P}} (-1)^p \hat{P}$$

Здесь N - число электронов в атоме, $\hat{P}$ - оператор перестановки, p - чётность перестановки. Оператор $\hat{A}$ называют оператором антисимметризации. Функцию (10.2) будем называть функцией типа D.

Для построения собственных функций полных (и промежуточных) моментов L,S нужно взять линейную комбинацию по (m) функций типа D (или П):

$$|\gamma LS> = \sum_{(m)} C_{(m)} D_{(nlm)}, \qquad (10.3)$$

причём коэффициенты $C_{(m)}$ представляют собой произведения коэффициентов Клебша-Гордона (или 3j-символов), соответствующие схеме последовательного сложения моментов:

$$\bar{l}_1+\bar{l}_2=\bar{L}_2, \quad \bar{L}_2+\bar{l}_3=\bar{L}_3, \ldots\ldots\ldots, \bar{L}_{N-1}+\bar{l}_N=\bar{L}$$

$$\bar{s}_1+\bar{s}_2=S_2, \quad \bar{S}_2+\bar{s}_3=S_3, \ldots\ldots\ldots, S_{N-1}+\bar{s}_N=\bar{S}$$

Случай линейной комбинации функций типа П для двух электронов даётся формулой (7.10).

Функции типа П, D, $|\gamma LS\rangle$ можно теперь использовать для вычисления матричных элементов операторов. С переходом к более сложной функции результаты естественно становятся более точными, но структура формул усложняется.

10.2. Аддитивные и бинарные операторы

Операторы, с которыми приходится иметь дело в атомной физике, бывают двух типов - аддитивные и бинарные. Из тождественности электронов следует, что все операторы должны быть симметричны по координатам ξ_i.

Аддитивный оператор имеет вид:

$$F = \sum_i f_i, \tag{10.4}$$

где f_i - оператор, действующий только на i-й электрон, точнее на координаты ξ_i полной волновой функции Φ. Из условия симметрии полного оператора F следует, что все f_i функционально одинаковы. Примеры аддитивных операторов - дипольный момент $\bar{d}=\Sigma e\bar{r}_i$, кинетическая энергия $T= \Sigma p_i^2/2m$ и т.п.

Бинарный оператор имеет вид:

$$Q = \sum_{i>j} q_{ij} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}' q_{ij}; \qquad q_{ij} = q_{ji}, \tag{10.5}$$

где q_{ij} действует только на координаты ξ_i и ξ_j, и все q_{ij} функционально одинаковы. Наиболее важным представителем бинарных операторов является оператор электростатического взаимодействия электронов:

$$V = \sum_{i>j} e^2/r_{ij}, \qquad r_{ij} = |\bar{r}_i - \bar{r}_j| \tag{10.6}$$

10.3. Матричные элементы аддитивных и бинарных операторов

Рассмотрим теперь вычисление матричных элементов $\langle A|F|B\rangle$ и $\langle A|Q|B\rangle$. Обозначим набор квантовых чисел $n_i l_i m_i^l m_i^s$ через a_i для атома в состоянии A и через b_i для атома в состоянии B. При

получении выражений для матричных элементов чрезвычайно важную роль играют условия ортогональности и нормировки одноэлектронных функций. В соответствии с (4.17) эти условия имеют вид

$$\langle a_i | a_j \rangle = \delta(a_i, a_j), \qquad \langle b_i | b_j \rangle = \delta(b_i, b_j) \qquad (10.7)$$

Теперь мы потребуем большего, а именно

$$\langle a_i | b_j \rangle = \delta(a_i, b_j) \qquad (10.8)$$

В дальнейшем всюду будем предполагать, что это условие выполняется. Следует, однако, отметить, что в действительности условие (10.8) выполняется далеко не всегда. При изменении состояния атома, вообще говоря, меняется эффективное центральное поле, так что волновые функции электронов атома в состоянии А могут оказаться неортогональными функциям электронов атома в состоянии В. В большинстве случаев этот эффект невелик.

Начнём с простейшего случая волновых функций типа П. (т.е. (10.1)). С учётом (10.8) матричный элемент аддитивного оператора равен:

$$\langle A|F|B\rangle = \langle a_1 | f_1 | b_1 \rangle \delta(a_2 b_2)\delta(a_3 b_3)\ldots + \langle a_2 | f_2 | b_2 \rangle \delta(a_1 b_1)\delta(a_3 b_3)\ldots + \ldots$$

В каждом слагаемом в правой части одна пара одноэлектронных состояний связана оператором f, а остальные должны быть попарно одинаковы. Отсюда следует, что $\langle A|F|B\rangle$ отличен от 0, если А=Б (диагональный матричный элемент), либо А отличается от В состоянием одного электрона. Таким образом:

$$\langle A|F|B\rangle = \langle a_i | f_1 | b_i \rangle \quad \text{при } a_i \neq b_i, \quad a_k = b_k, \ k \neq i$$
$$\langle A|F|A\rangle = \sum_i \langle a_i | f_1 | a_i \rangle \qquad (10.9)$$

Выбор индекса у f_1 не играет роли, т.к. соответствует обозначению переменной интегрирования.

С помощью аналогичного рассуждения можно показать, что для бинарного оператора

$$\langle A|Q|B\rangle = \langle a_i a_j|q_{12}|b_i b_j\rangle \quad \text{при} \quad \begin{array}{l} a_i \neq b_i,\ a_j \neq b_j \\ a_k = b_k,\ k\neq i,j \end{array}$$

$$\langle A|Q|B\rangle = \sum_j \langle a_i a_j|q_{12}|b_i a_j\rangle \quad \text{при} \quad \begin{array}{l} a_i \neq b_i \\ a_k = b_k,\ k\neq i \end{array} \qquad (10.10)$$

$$\langle A|Q|A\rangle = \sum_{i>j} \langle a_i a_j|q_{12}|a_i a_j\rangle$$

Перейдём к антисимметричным функциям типа D. Рассуждение, аналогичное использованному выше, хотя и более громоздкое, показывает, что для аддитивного оператора сохраняется результат (10.9). В случае бинарного оператора матричный элемент по-прежнему отличен от 0, если состояния A и B отличаются друг от друга состояниями не более, чем двух электронов. Однако в выражениях для матричных элементов появляются дополнительные члены: в каждом выражении (10.10) следует заменить:

$$\langle a_i a_j|q_{12}|b_i b_j\rangle \rightarrow \langle a_i a_j|q_{12}|b_i b_j\rangle - \langle a_i a_j|q_{12}|b_j b_i\rangle \qquad (10.11)$$

Напомним, что по определению:

$$\langle a_i a_j|q_{12}|b_i b_j\rangle = \iint d\xi_1 d\xi_2 q_{12} \phi^*_{a_i}(\xi_1)\phi_{b_i}(\xi_1)\phi^*_{a_j}(\xi_2)\phi_{b_j}(\xi_2) \qquad (10.12)$$

Два члена в правой части (10.11) называются соответственно прямым и обменным. Последнее название связано с перестановкой электронов в одной из обкладок матричного элемента. Отметим, однако, что названия "прямой" и "обменный" становятся однозначными лишь для диагонального элемента:

$$\langle a_i a_j|q_{12}|a_i a_j\rangle - \langle a_i a_j|q_{12}|a_j a_i\rangle$$

При $a_i a_j \neq b_i b_j$ можно с равным успехом 2-й член в (10.11) назвать прямым, а 1-й – обменным.

Таким образом учёт принципа Паули (т.е. использование антисимметричных функций типа D) приводит к появлению обменных членов в матричных элементах бинарных операторов, в т.ч. в матричных элементах электростатического взаимодействия электронов.

Аналогичным способом можно было бы вычислить матричный элемент

и для общего случая функций $|\gamma LS>$ (10.3). При этом результат оказывается весьма громоздким, т.к. содержит большое число слагаемых. Ситуация существенно упрощается, если заметить, что в функции (10.3) суммирование по (m) не затрагивает радиальные функции $\frac{1}{r}P_{nl}(r)$. Поэтому радиальную часть волновой функции можно выделить в виде множителя:

$$|\gamma LS> = \hat{A} \prod_i \frac{1}{r_i} P_{n_i l_i} \sum_{(m)} C_{(m)} Y_{l_i m_i} \eta_{m_i} \qquad (10.13)$$

Теперь для радиальной части матричного элемента можно получить формулы типа (10.9) - (10.11). Например, для недиагонального матричного элемента с изменением соответственно одного или двух одноэлектронных состояний получаем:

$$<A|F|B>=K_1\, \rho(a_i, b_i),$$
$$<A|Q|B>=K_d\, R(a_i a_j, b_i b_j) - K_e\, R(a_i a_j, b_j b_i), \qquad (10.14)$$

где ρ и R - радиальные матричные элементы:

$$\rho(a,b) = \int P_a(r) f(r) P_b(r) dr \qquad (10.15)$$

$$R(a'a'', b'b'') = \iint P_{a'}(r_1) P_{a''}(r_2) q(r_1 r_2) P_{b'}(r_1) P_{b''}(r_2) dr_1 dr_2$$

Здесь $f(r)$ и $q(r_1 r_2)$ - радиальные части операторов f и q. В формулах (10.14) и (10.15) a и b обозначают не четвёрки квантовых чисел $n_i l_i m_i^l m_i^s$, а пары $n_i l_i$. Два члена в правой части второй формулы (10.14) соответствуют прямому и обменному членам.

Коэффициенты K_1, K_d и K_e - угловые части матричных элементов. В отличие от радиальных частей ρ и R эти коэффициенты включают суммы по (m) и зависят от всех квантовых чисел атома. Обобщение формул (10.14) на случай $a_j = b_j$ и на диагональный матричный элемент B=A аналогично формулам (10.9),(10.10).

Таким образом, согласно формулам (10.14) вычисление матричных элементов в общем случае разбивается на два существенно различных этапа - вычисление радиальной и угловой частей.

1) Радиальные волновые функции зависят не только от квантовых

чисел n,l, но и от центрального поля U(r), т.е. они существенно различны для каждого конкретного атома и иона. Как правило, функции $P_{n}(r)$ известны лишь в численной форме. Поэтому вычисление радиальной части матричного элемента требует численного интегрирования. С другой стороны, общее выражение для радиальной части весьма просто - сводится к однократному или двукратному интегралу (ρ,R).

2) Выражение для угловой части K_1, K_d, K_e, вообще говоря, гораздо сложнее, т.к. включает большое число слагаемых сложной формы. В то же время все входящие в него величины - коэффициенты Клебша-Гордона и угловые волновые функции (орбитальная часть Y_{lm} и спиновая часть η_{m}) - известны в аналитической форме. Они полностью определяются квантовыми числами угловых моментов и не зависят от других свойств конкретного атома. Поэтому вычисления можно проводить в аналитической форме. Для этого используется специальный аппарат неприводимых тензорных операторов, а результаты выражаются через специальные функции: 3j-символы, 6j-символы и т.д. Подробнее см. книгу Собельмана [I].

Резюмируя, можно сказать, что вычисление угловой части матричного элемента выполняется аналитически по определённым рецептам и не зависит от свойств конкретного атома. При этом угловая часть определяется чисто кинематическими характеристиками атома (не зависит от взаимодействий). Поэтому основная проблема - расчёт радиальной части матричного элемента, которая отражает динамику движения электронов в атоме. В свою очередь расчёт радиальной части сводится в основном к нахождению радиальных функций. Эту задачу мы рассмотрим в § 11.

10.4. Примеры

Здесь мы рассмотрим два примера расчёта матричных элементов: дипольного момента и энергии.

1) Матричный элемент дипольного момента $\langle A|\bar{r}|A'\rangle$ отличен от 0 лишь при $A'\neq A$, причём A и A' имеют противоположные чётности. Пусть

$A=\ldots(L_cS_c)nlLS$, $A'=\ldots(L_cS_c)n'l'L'S'$, где $\ldots(L_cS_c)$ - состояние атомного остатка. В соответствии с п. 10.3 A и A' отличаются лишь состояниями одного ("оптического") электрона.

Прежде всего необходимо разделить радиальную и угловую части оператора. Для этого удобно использовать сферические компоненты вектора, которые будем обозначать a_μ ($\mu=\pm1,0$). Можно показать, что для радиуса-вектора $\bar{r}$

$$r_\mu = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, Y_{1\mu}(\theta\varphi) \tag{10.16}$$

Соотношение типа (10.16) имеет место и для любого другого вектора. Пропорциональность a_μ сферической функции $Y_{1\mu}$ является основным преимуществом сферических компонент.

Для этих компонент имеем:

$$\begin{gathered} \langle A|r_\mu|A'\rangle = K_1\rho \\ \rho = \int_0^\infty P_{nl}(r)P_{n'l'}(r)\,r\,dr, \qquad K_1 = \langle A|\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\,Y_{1\mu}|A'\rangle \end{gathered} \tag{10.17}$$

При расчёте K_1 необходимо учитывать, что оператор $Y_{1\mu}$ не действует на спиновые переменные и на переменные атомного остатка. Используя формулы из [1], получим:

$$K_1\,(-1)^{L_p+l_{max}-M}\begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ -M & \mu & M' \end{pmatrix}\cdot\left[l_{max}(2l+1)(2L'+1)\right]^{1/2}\begin{Bmatrix} L & 1 & L_c \\ l' & L' & l \end{Bmatrix}\delta_{\ldots} \tag{10.18}$$

где $l_{max} = \max(l,l')$.

2) Энергия атома равна диагональному матричному элементу гамильтониана:

$$\begin{gathered} E = \langle A|H|A\rangle = \langle A|H_0+V|A\rangle \\ H_0 = \sum \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Z_n e^2}{r_i}; \qquad V = \sum_{i>j} 1/r_{ij} \end{gathered} \tag{10.19}$$

Согласно п.4.2

$$p^2\phi = -\hbar^2\left[\frac{1}{r}\,\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\phi) + \frac{l(l+1)}{r^2}\,\phi\right]$$

Как видно, угловые функции $Y_{lm}(\theta\varphi)$ являются собственными функциями оператора H_0. При этом фактор K_1 в (10.9) равен 1 и, следовательно:

$$\langle A|H_0|A\rangle = \sum_i \int_0^\infty P_{n_i l_i}\left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) - \frac{Z_n e^2}{r}\right]P_{n_i l_i}\,dr \qquad (10.20)$$

Для вычисления матричного элемента от V разложим $1/r_{12}$ по сферическим функциям:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\varkappa} \frac{r_<^{\varkappa}}{r_>^{\varkappa+1}} \sum_{\mu} \frac{4\pi}{2\varkappa+1} Y_{\varkappa\mu}(\theta_1\varphi_1)\cdot Y^*_{\varkappa\mu}(\theta_2\varphi_2); \qquad (10.21)$$

где $\mu = 0, \pm1, \pm2 \ldots, \pm\varkappa$; $r_<, r_>$ – соответственно min и max из r_1 и r_2. $\sum_{\mu} Y_{\varkappa\mu}(1) Y^*_{\varkappa\mu}(2)$ – скалярное произведение сферических тензоров $Y_{\varkappa\mu}$ ранга $\varkappa$. Обобщая (10.14) на диагональный матричный элемент, получаем

$$\langle A|V|A\rangle = \sum_{i>j} \sum_{\varkappa} [K_d(ij) R_{\varkappa}(a_i a_j, a_i a_j) - K_e(ij) R_{\varkappa}(a_i a_j, a_j a_i)] \qquad (10.22)$$

где $a = nl$ и

$$R_{\varkappa}(aa', aa') = \int\int_0^\infty P_a^2(r_1) P_{a'}^2(r_2) \frac{r_<^{\varkappa}}{r_>^{\varkappa+1}}\,dr_1 dr_2, \qquad (10.23)$$

$$R_{\varkappa}(aa', a'a) = \int\int_0^\infty P_a(r_1) P_{a'}(r_1) P_a(r_2) P_{a'}(r_2) \frac{r_<^{\varkappa}}{r_>^{\varkappa+1}}\,dr_1 dr_2$$

– прямой и обменный радиальные интегралы. Мы не будем здесь приводить выражения для коэффициентов K_d и K_e через 3j- и 6j-символы (см. [1]). В общем случае они довольно громоздки.

§ 11. Вычисление радиальных волновых функций

Радиальная функция $P_a(r)$ определяется радиальным уравнением (4.10) с центральным полем $U(r)$. Существует ряд методов, отличающихся различными приближениями для поля $U(r)$ и другими деталями. Ниже используются атомные единицы с единицей Ry для энергии.

11.1. Метод самосогласованного поля

Рассмотрим N-электронный атом. Радиальное уравнение для i-го

электрона имеет вид (4.10):

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} - 2U_i(r) + \varepsilon_i\right]P_i(r) = 0, \quad i=1,2,\dots N \qquad (11.1)$$

В качестве $U_i(r)$ можно принять среднее поле, создаваемое остальными N-1 электронами со сферическим распределением плотности заряда $P_j^2(r)$:

$$U_i(r) = -\frac{Z_n}{r} + \sum_{j\neq i}\left[\frac{1}{r_0}\int^{r} P_j^2(r_1)dr_1 + \int_r^{\infty} P_j^2(r_1)\frac{dr_1}{r_1}\right] =$$
$$= -\frac{Z_n}{r} + \sum_{j\neq i}\int_0^{\infty} P_j^2(r_1)\frac{dr_1}{r_>} \qquad (11.2)$$

где $r_> = \max(r,r_1)$. Выражение в квадратных скобках соответствует теореме Гаусса-Остроградского: потенциал в точке r равен потенциалу заряда, находящегося внутри сферы радиуса r, сосредоточенного в центре сферы, плюс потенциал в центре сферы от заряда, находящегося вне сферы. Как видно из (11.2), $U_i(r)$ удовлетворяет условиям (4.4)

Уравнения (11.1),(11.2) с i=1...N образуют систему связанных уравнений. Они называются уравнениями самосогласованного поля (ССП), т.к. поля и решения уравнений согласованы друг с другом. Уравнения ССП были получены в 1928г. английским физиком Хартри и называются уравнениями Хартри.

Уравнения Хартри получены из наглядных соображений и определение потенциала $U_i(r)$ содержит заметный произвол. Более строгое решение задачи было получено ленинградским физиком Фоком в 1930г. на основе вариационного принципа:

$$\delta\langle\Phi|H-E|\Phi\rangle = 0 \qquad (11.3)$$

при дополнительном условии $\langle\Phi|\Phi\rangle=1$.

Если Φ – произвольная непрерывная функция $\bar{r}_1\dots\bar{r}_N$, из (11.3) следует уравнение Шрёдингера для Φ. Если же Φ – приближённая функция (с разделёнными переменными) типа П (10.1), то уравнения

Эйлера этой вариационной задачи дают уравнения Хартри (11.1), (11.2). В случае функций более общего типа (10.3) получаем систему уравнений:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} - 2U_i(r)+\varepsilon_i\right]P_i = \sum_j W_j(r)P_j \qquad (11.4)$$

Здесь $U_i(r)$ отличаются от потенциала (11.2) дополнительными членами, соответствующими мультипольным взаимодействиям:

$$U_i^{\varkappa}(r) = \sum_{j\neq i} C_{ij}^{\varkappa}\cdot\int_0^{\infty} P_j^2(r_1)\frac{r_<^{\varkappa}}{r_>^{\varkappa+1}}\,dr_1 \qquad (11.5)$$

Правая часть в (11.4) представляет собой обменное взаимодействие и

$$W_{ij}(r) = \sum_{\varkappa}\tilde{C}_{ij}^{\varkappa}\int_0^{\infty} P_i(r_1)P_j(r_1)\frac{r_<^{\varkappa}}{r_>^{\varkappa+1}}\,dr_1 \qquad (11.6)$$

т.е. $W_{ij}(r)$ включает искомую функцию $P_i(r)$ под знаком интеграла.

Уравнения ССП представляют собой систему нелинейных уравнений. Их решение осуществляется численно методом последовательных приближений. За исходное приближение принимают простые функции $P_i(r)$ (например водородоподобные); вычисляются $U_i(r)$ и $W_{ij}(r)$ и затем находится следующее приближение для $P_i(r)$ путём решения уравнений (11.1) или (11.4). Далее процесс повторяется до обеспечения сходимости. Одновременно определяются собственные значения энергетических параметров ε_i.

11.2. Полуэмпирический метод

Решение системы уравнений ССП представляет довольно сложную задачу даже при использовании компьютеров. Поэтому часто используется более простое приближение, в котором рассматривается лишь одно уравнение типа (11.1) для оптического электрона с каким-либо известным полем $U(r)$. Для расчёта $U(r)$ используют, например, водородоподобные функции, статистический метод Томаса-Ферми и т.д.

Само по себе такое приближении - довольно грубо. Существенное

уточнение результатов можно получить, если подставить в уравнение экспериментальное значение энергии $\varepsilon_{эксп}$:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - 2U(r) + \varepsilon\right] P(r) = 0; \quad \varepsilon = \varepsilon_{эксп} \tag{11.7}$$

где $\varepsilon_{эксп}$ - энергия уровня, отсчитываемая от границы ионизации. В большинстве случаев эти энергии известны, и задача состоит в расчёте волновых функций и матричных элементов.

Такой метод называется полуэмпирическим. При этом особенно существенно уточняется поведение $P(r)$ при больших r, т.к. значение ε определяет асимптотику $P(r)$. Разумеется, $\varepsilon_{эксп}$ не является собственным значением уравнения с приближённым $U(r)$. Поэтому при $r \to 0$ решение расходится и его необходимо оборвать при некотором достаточно малом значении r.

Часто используется ещё более простой вариант полуэмпирического метода, в котором $U(r)$ полагается равным асимптотическому кулонову полю:

$$U(r) = -Z/r, \qquad Z = Z_n - N + 1 \tag{11.8}$$

Это приближение называется кулоновским. Его существенным достоинством является возможность аналитического решения уравнения (11.7).

Полуэмпирический метод (в т.ч.кулоновское приближение) особенно эффективен для расчёта матричных элементов, в которых основной вклад вносит область больших r. Важным примером является матричный элемент дипольного момента $\langle A|\bar{r}|A'\rangle$, который определяет вероятность оптического перехода. Вообще, следует отметить, что полуэмпирический метод в ряде случаев может давать лучшие результаты, чем метод Хартри-Фока. Действительно метод Хартри-Фока обеспечивает наилучшие радиальные функции для расчёта энергии. Но те же функции могут быть не оптимальными для вычисления матричных элементов других операторов, в частности для недиагональных матричных элементов. Особенно это относится к случаю переходов между возбуждёнными состояниями.

Приложение. 3j- и 6j - символы

Преобразование от схемы $j_1 j_2 m_1 m_2$ к схеме $j_1 j_2 jm$, где $\vec{j} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ осуществляется с помощью коэффициентов Клебша-Гордона:

$$|j_1 j_2 jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 jm | j_1 j_2 m_1 m_2) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \qquad (\text{П}.1)$$

3j-символы почти не отличаются от коэффициентов Клебша-Гордона:

$$\begin{pmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} \frac{1}{\sqrt{2j_3+1}} (j_1 j_2 j_3 - m_3 | j_1 j_2 m_1 m_2), \qquad (\text{П}.2)$$
$$\Sigma m_i = 0$$

Такое определение делает все три пары моментов $j_i m_i$ в 3j - символе эквивалентными. При перестановке любой пары меняется фаза:

$$\begin{pmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3} \begin{pmatrix} j_1 j_3 j_2 \\ m_1 m_3 m_2 \end{pmatrix} \qquad (\text{П}.3)$$

Из унитарности коэффициентов Клебша-Гордона следуют свойства ортогональности и нормировки 3j-символов:

$$\sum_{m_1 m_2} (2j_3+1) \begin{pmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 j_2 j_3' \\ m_1 m_2 m_3' \end{pmatrix} = \delta_{j_3 j_3'} \delta_{m_3 m_3'} \qquad (\text{П}.4)$$

$$\sum_{j_3 m_3} (2j_3+1) \begin{pmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ m_1' m_2' m_3 \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}$$

3j - символы отличны от 0 только для целых и полуцелых j_i, удовлетворяющих правилу треугольника

$$\Delta(j_1 j_2 j_3): \; j_1 + j_2 \geqslant j_3, \; |j_1 - j_2| \leqslant j_3, \ldots, \; \Sigma j_i \text{ - целое}, \qquad (\text{П}.5)$$

точки соответствуют тем же соотношениям с любой перестановкой индексов. Если одно из j равно 0, имеем:

$$\begin{pmatrix} j_1 \; 0 \; j_3 \\ m_1 \; 0 \; m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - m_1} \frac{1}{\sqrt{2j+1}} \delta_{j_1 j_3} \delta_{m_1, -m_3} \qquad (\text{П}.6)$$

В расчёте часто встречаются 3j-символы вида $\begin{pmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ 0 \; 0 \; 0 \end{pmatrix}$.

Этот символ отличен от 0, если Σj - чётное. Имеет место равенство:

$$\langle l_1 m_1 | Y_{\varkappa\mu} | l_2 m_2 \rangle = (-1)^{\mu} [l_1 l_2 \varkappa]/\sqrt{4\pi} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & \varkappa \\ m_1 & m_2 & -\mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & \varkappa \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$[l_1 l_2 \varkappa] = [(2l_1+1)(2l_2+1)(2\varkappa+1)]^{1/2} \qquad (\Pi.7)$$

6j-символ $\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix}$ возникает при преобразовании схемы сложения моментов:

$$|j_1 j_2 (J') j_3 JM\rangle = \sum_{J''} (-1)^{-J'-J''-j_3-j_2} [J'J''] \begin{Bmatrix} J' & j_3 & J \\ J'' & j_2 & j_1 \end{Bmatrix} \cdot |j_1 j_3 (J'') j_2 JM\rangle \qquad (\Pi.8)$$

Разлагая векторы состояний в правой и левой частях (П.8) согласно (П.1), (П.2) и используя соотношения (П.4), получим:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \sum_{\substack{m_1 m_2 m_3 \\ \mu_1 \mu_2 \mu_3}} (-1)^{l_1+l_2+l_3+\mu_1+\mu_2+\mu_3} \cdot \qquad (\Pi.9)$$
$$\cdot \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ -\mu_1 & m_2 & \mu_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ \mu_1 & -\mu_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

6j- символ допускает перестановки любых столбцов и любой пары моментов в двух строках

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ l_1 & l_3 & l_2 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ l_1 & j_2 & j_3 \end{Bmatrix} = \ldots \qquad (\Pi.10)$$

6j- символ отличен от 0 только при выполнении правил треугольников

$$\Delta(j_1 j_2 j_3), \quad \Delta(j_1 l_2 l_3), \quad \Delta(l_1 j_2 l_3), \quad \Delta(l_1 l_2 j_3) \qquad (\Pi.11)$$

При наличии одного нуля 6j- символ выражается простой формулой:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \frac{\delta_{j_2 l_3} \delta_{j_3 l_2}}{\sqrt{(2j_2+1)(2j_3+1)}} \qquad (\Pi.12)$$

IV. Релятивистские эффекты

До сих пор мы ограничивались нерелятивистским приближением. Задача настоящего раздела - рассмотрение релятивистских поправок. Можно выделить два основных типа релятивитских эффектов: кинематические поправки и магнитные взаимодействия. Наиболее важным из них является взаимодействие спинового магнитного момента движущегося электрона с электрическим полем (спин-орбитальное взаимодействие). Это взаимодействие приводит к расщеплению энергетических уровней на ряд компонент, т.е. к качественному изменению спектра. Указанное расщепление называется тонкой структурой уровней (термов).

Кинематические поправки связаны в основном с зависимостью массы электрона от скорости. Эти поправки приводят лишь к сравнительно небольшому сдвигу энергетических уровней без качественного изменения спектра (без дополнительной структуры). Поэтому эти поправки следует учитывать лишь в таких расчётах, которые претендуют на высокую точность. Принципиальное значение эти поправки имеют для спектра атома водорода и водородоподобных ионов, т.к. в этом случае возможен точный аналитический расчёт уровней и экспериментальная проверка основных принципов теории.

При расчёте релятивистских поправок важную роль играет безразмерная постоянная тонкой структуры

$$\frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137{,}036}$$

Ниже она всюду обозначается 1/137. Порядок величины релятивистских поправок

$$\sim \left(\frac{v}{c} \right)^2 \sim \left(\frac{v_0 Z}{c} \right)^2 = \left(\frac{Z}{137} \right)^2$$

В большинстве случаев релятивистское изменение энергии невелико, но для тяжёлых атомов оно может быть весьма значительным. Тем не менее ниже всюду используется теория возмущений. Точный расчёт релятивистских эффектов для электрона в центральном поле осуществляется в теории Дирака, но здесь мы её рассматривать не будем. В §§ 12-13 рассмотрены релятивистские эффекты для одного электрона в

центральном поле.

§ 12. Кинематические поправки

Релятивистский гамильтониан электрона в центральном поле $U(r)$ равен

$$H_{rel} = (p^2c^2 + m^2c^4)^{1/2} + U(r) \tag{12.1}$$

При вычислении возмущения за счёт отличия H_{rel} от нерелятивистского гамильтониана H_0 необходимо дополнительно вычесть энергию покоя:

$$H' = H_{rel} - H_0 - mc^2 = (p^2c^2+m^2c^4)^{1/2} - \frac{p^2}{2m} - mc^2 \approx - \frac{p^4}{8m^3c^2} \tag{12.2}$$

Соответствующая поправка к энергии с учётом равенства $H_0\phi = \varepsilon\phi$

$$\Delta\varepsilon_k' = - \frac{1}{8m^3c^2} \langle p^4 \rangle = - \frac{1}{2mc^2} \langle [\varepsilon-U(r)]^2 \rangle,$$

т.е. в атомной системе единиц с ед.Ry имеем:

$$\Delta\varepsilon_k' = - \frac{1}{4\cdot 137^2} \langle [\varepsilon-2U(r)]^2 \rangle \tag{12.3}$$

Вблизи ядра этот вывод не годится, т.к. $U(r)\sim{}^1/_r$ уже не является малым. Более точный расчёт показывает, что при этом к H' добавляется дополнительный член $\sim \nabla^2U(r)=-4\pi\rho(r)$, $\rho(r)$ - плотность заряда, создающего поле $U(r)$. Этот дополнительный член называется контактным, т.к. он отличен от нуля лишь в точках, где $\rho(r) \neq 0$. Полный кинематический сдвиг уровня равен:

$$\Delta\varepsilon_k = \Delta\varepsilon_k' + \Delta\varepsilon_c; \qquad \Delta\varepsilon_c = - \frac{1}{4\cdot 137^2} \langle \nabla^2U(r) \rangle \tag{12.4}$$

В случае кулонова поля $U(r)=-Z/r$ поправка за счёт контактного члена равна

$$\Delta\varepsilon_c = \frac{1}{137^2} \left| \frac{1}{r}P(r) \right|^2_{r=0} \delta(l,0),$$

т.е. он отличен от 0 только для s - состояний.

Кинематическая поправка $\Delta\varepsilon_k$ для водорода и водородоподобного иона [H] может быть рассчитана аналитически; получаем

$$\Delta\varepsilon_k = -\frac{1}{137^2}\frac{Z^4}{n^3}\left[\frac{2}{2l+1} - \frac{3}{4n} - \delta(l,0)\right]. \qquad (12.5)$$

Как видно, поправка быстро растёт с ростом Z и убывает с ростом n. Даже относительная величина $\Delta\varepsilon_k/\varepsilon \sim Z^2/n$. Это связано с тем, что с ростом Z и уменьшением n растёт скорость на орбите и, следовательно, растут релятивистские эффекты.

Отметим, что зависимость

$$\Delta\varepsilon \sim \frac{1}{137^2}\frac{Z^4}{n^3} \qquad (12.6)$$

характерна и для других релятивистских поправок.

§ 13. Спин-орбитальное взаимодействие

Спин-орбитальным взаимодействием называется магнитное взаимодействие спинового магнитного момента электрона с полем U(r) за счёт движения электрона по орбите.

Всякая заряженная частица, обладающая механическим моментом $\hbar\bar{l}$, обладает магнитным моментом

$$\bar{\mu}_l = \mu_0\bar{l}, \qquad \mu_0 = e\hbar/2mc , \qquad (13.1)$$

множитель μ_0 называется гиромагнитным отношением или магнетоном Бора. Знак минус связан с отрицательным зарядом электрона[1]. Аналогичным образом со спином электрона связан магнитный момент $\bar{\mu}_s$, но гиромагнитное отношение для неклассического момента $\bar{s}$, как показал эксперимент Эйнштейна – де Хааза, оказывается вдвое большим:

$$\bar{\mu}_s = -2\mu_0\bar{s} \qquad (13.2)$$

1

Соотношение (13.1) легко получить методами классической физики. Для электрона, движущегося по круговой орбите,

$$\mu = \frac{1}{c}IS = -\frac{ev}{2\pi rc}\pi r^2 = -\frac{e}{2mc}pr = \frac{e\hbar}{2mc}l = -\mu_0 l ,$$

где I – "сила тока", p – импульс электрона.

Если частица, обладающая магнитным моментом, движется в электрическом поле, на неё действует дополнительная сила. Проще всего это взаимодействие оценить в системе координат, связанной с электроном. При переходе к этой системе возникает дополнительное магнитное поле

$$\bar{\mathfrak{h}} = \frac{1}{c}[\bar{v}\bar{\mathcal{E}}] = -\frac{1}{ce}[\bar{v}\nabla U] = -\frac{1}{ce}[\bar{v}\bar{r}]\frac{1}{r}\frac{\partial U}{\partial r} = \frac{\hbar}{mce}\,\bar{l}\frac{\partial U}{r\partial r}$$

Здесь $\mathcal{E}=-\frac{1}{e}\nabla U$ – напряжённость электрического поля (напомним, что U – энергия, а не потенциал). Спин-орбитальное взаимодействие равно энергии взаимодействия $\bar{\mu}_s$ с полем $\bar{\mathfrak{h}}$. При этом следует, однако, добавить дополнительный множитель 1/2 (т.наз. поправка Томаса), обусловленный тем, что система координат, связанная с электроном, не является инерциальной. Таким образом, гамильтониан спин – орбитального взаимодействия равен:

$$H_{sl} = -(\bar{\mu}_s\bar{\mathfrak{h}}) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2}(\bar{l}\bar{s})\frac{dU}{rdr} \qquad (13.3$$

Для расчёта изменения энергии $\Delta\varepsilon$ используем теорию возмущений. Чтобы избежать решения сложного векового уравнения для вырожденных состояний $|lsm^l m^s\rangle$, мы перейдём к другому представлению, в котором матрица возмущения H_{sl} диагональна. Благодаря возмущению H_{sl} орбитальный и спиновый моменты электрона не сохраняются – они связаны магнитным взаимодействием (H_{sl} зависит от угла между $\bar{l}$ и $\bar{s}$). Сохраняющейся величиной является полный момент

$$\bar{j} = \bar{l} + \bar{s}, \qquad (13.4)$$

т.к. внутреннее взаимодействие H_{sl} не может изменить его. Таким образом в базисе $|lsjm\rangle$ (m -проекция $\bar{j}$ на ось z) матрица H_{sl} диагональна по вырожденным состояниям jm:

$$\langle lsjm|H_{sl}|lsj'm'\rangle \sim \delta(j,j')\delta(m,m').$$

В этом случае можно использовать простой вариант теории возмущений, в котором изменение энергии $\Delta\varepsilon$ равно среднему от возмущения:

$$\Delta\varepsilon(j) = \langle nlsjm|H_{sl}|nlsjm\rangle = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2}\,a_{nl}\langle(\bar{l}\bar{s})\rangle, \qquad (13.5)$$

где

$$a_{nl} = \int_0^\infty P_{nl}(r)\frac{dU}{rdr}P_{nl}(r)dr \qquad (13.6)$$

Величина $\Delta\varepsilon$ не зависит от m, которое характеризует только ориентацию атома в пространстве.

Волновую функцию $|nlsjm\rangle$ можно вычислить, используя коэффициент Клебша-Гордона:

$$|nlsjm\rangle = \sum_{m'm''}(lsjm|lsm'm'')\frac{1}{r} P_{nl}(r)|lm'\rangle|sm''\rangle \qquad (13.7)$$

Однако оценить $\langle(\bar{l}\bar{s})\rangle$ можно более простым путём, не прибегая к этому разложению. Возведём в квадрат операторное равенство (13.4) и возьмём среднее значение от обеих частей равенства:

$$\langle j^2\rangle = j(j+1) = l(l+1)+s(s+1)+2\langle(\bar{l}\bar{s})\rangle, \qquad (13.8)$$

где мы использовали соотношение (4.7). Определяя отсюда $\langle(\bar{l}\bar{s})\rangle$ и используя атомные единицы с ед. Ry для энергии, получим:

$$\Delta\varepsilon(j) = \frac{1}{2\cdot 137^2}\, a_{nl}\,[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)] \qquad (13.9)$$

Зависимость $\Delta\varepsilon(j)$ означает, что уровень nl расщепляется за счёт спин-орбитального взаимодействия на две компоненты, соответственно двум значениям $j=l\pm\frac{1}{2}$ (рис.4). Это расщепление называется тонкой структурой. Поскольку $U(r)=-\zeta(r)/r$, где $\zeta(r)$ – монотонно убывающая функция, $dU/dr>0$. Поэтому $a_{nl}>0$ и, следовательно, компонента с $j=l+\frac{1}{2}$ лежит выше исходного уровня nl, а компонента с $j=l-\frac{1}{2}$ – ниже. s – уровень (l=0) естественно не расщепляется и $\Delta\varepsilon(j)=0$.

В спектральных обозначениях значение j пишется в виде индекса справа внизу: например, $1s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ и т.д.

Для кулонова поля $U(r)=-Z/r$

$$a_{nl} = \int_0^\infty P^2_{nl}\,\frac{Z}{r^3}\,dr \sim Z^4/n^3 \qquad (13.10)$$

Как видно, $\Delta\varepsilon(j)\sim Z^4/n^3$ аналогично тому, как это было для $\Delta\varepsilon_k$ (см. (12.5-6)).

В общем случае $\Delta\varepsilon(j)\sim Z^4_{ef}/n^3$, где Z_{ef} – эффективный заряд.

Быстрый рост $H_{sl} \sim 1/r^3$ при $r \to 0$ приводит к тому, что $Z_{ef} > Z$. Для оценок можно брать $Z^2_{ef} \approx ZZ_n$.

Отметим в заключение следующее обстоятельство. Если $\Delta\mathcal{E} \sim Z^4$, то соответствующее изменение длины волны перехода с $\Delta n \neq 0$ $\Delta\lambda \sim \Delta\mathcal{E}/\mathcal{E}^2$ не зависит от Z. В случае $\Delta\mathcal{E} \sim Z^4_{ef}$ $\Delta\lambda \sim (Z_{ef}/Z)^4 \approx (Z_n/Z)^2$, т.е. быстро растёт для тяжёлых элементов, особенно при небольших Z.

§ 14. Атом водорода

В нерелятивистском приближении для атома водорода и водородоподобных ионов [H] имеет место случайное вырождение по l: энергия $\mathcal{E} = -Z^2/n^2$ зависит только от главного квантового числа n. Релятивистские поправки для [H] вычисляются точно и даются формулами (12.5), (13.9) и (13.10). Складывая кинематический и спин-орбитальный сдвиги, получим полную релятивистскую поправку к энергии:

$$\Delta\mathcal{E}(j) = \Delta\mathcal{E}_k + \Delta\mathcal{E}_{sl}(j) = -\frac{Z^4}{137^2 n^3}\left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right] \tag{14.1}$$

В частности, для резонансной линии L_α (1s-2p) расщепление

$$\delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}(2p_{3/2}) - \Delta\mathcal{E}(2p_{1/2}) = 0{,}365Z^4\,\text{см}^{-1} \tag{14.2}$$

$$\delta\lambda = 0{,}0054\,\text{Å}$$

Отметим для сравнения, что сдвиг основного уровня (без расщепления) равен $\Delta\mathcal{E}(^1s) = 1{,}46Z^4\,\text{см}^{-1}$, что даёт $\Delta\lambda = 0{,}021\,\text{Å}$.

Из формулы (14.1) видно, что полная релятивистская поправка зависит от j, но не зависит от l. Таким образом, случайное кулоновское вырождение частично сохраняется – уровни $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$, $3s_{1/2}$ и $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$ и $3d_{3/2}$ и т.д. попарно совпадают. Этот результат остаётся справедливым и в более высоких порядках теории возмущений и при точном решении уравнения Дирака.

Эксперименты Лэмба и Резерфорда (1947г.) показали, что уровни $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ атома H в действительности не совпадают. Расстояние между ними ~ 0,035см$^{-1}$, т.е. ~ $0{,}1\delta\mathcal{E}$. Это расщепление называется лэмбовским сдвигом. Вскоре после экспериментального обнаружения

лэмбовского сдвига было дано его теоритическое объяснение за счёт т.наз. "радиационных поправок". По существу именно необходимость объяснения лэмбовского сдвига послужила толчком для построения новой современной квантовой электродинамики, в т.ч. теории перенормировок.

Лембовский сдвиг имеет место для всех уровней и таким образом окончательно снимает кулоновское вырождение по l. Его величина пропорциональна Z^4/n^3, но полная формула весьма сложна.

Структура уровней n=1 и n=2 с учётом лэмбовского сдвига показана на рис.5.

§15. Тонкая структура в спектрах многоэлектронных атомов

В реальных многоэлектронных атомах, помимо описанных выше кинематических поправок и спин-орбитального взаимодействия $(s_i l_i)$, возможны другие магнитные взаимодействия:

а) спин - чужая орбита $(s_i l_j)$ - взаимодействие спинового магнитного момента i-го электрона с орбитальным магнитным моментом j-го электрона;

б) спин-спин $(s_i s_j)$- взаимодействие спиновых магнитных моментов двух электронов;

в) орбита-орбита $(l_i l_j)$ - взаимодействие орбитальных магнитных моментов двух электронов.

Эти взаимодействия пропорциональны Z^3, а не Z^4, т.к. не включают полного поля U(r). Наиболее важным остаётся спин-орбитальное взаимодействие. По существу лишь в случае атома He поправки за счёт взаимодействий (а) - (в) оказываются существенными. В дальнейшем мы ограничимся спин-орбитальным взаимодействием, причём остановимся лишь на качественных закономерностях.

Подобно случаю одного электрона в центральном поле оператор спин-орбитального взаимодействия пропорционален $(\bar{L}\cdot\bar{S})$ - единственному скаляру, который можно построить из векторов, характеризующих спиновое и орбитальное состояния. В результате взаимодействия каждый из векторов $\bar{L}$ и $\bar{S}$ перестает сохраняться . Сохраняется

вектор полного момента.

$$\bar{J} = \bar{L} + \bar{S} \qquad (15.1)$$

Используя наглядные представления векторной модели, можно сказать, что вектора $\bar{L}$ и $\bar{S}$ прецессируют вокруг вектора $\bar{J}$ под действием внутреннего поля.

Для расчета поправки к энергии ΔE необходимо перейти к представлению

$$|\gamma LSJM\rangle = \sum_{M_L M_S} (LSJM|LSM_L M_S)\,|\gamma LSM_L M_S\rangle \qquad (15.2)$$

где γ - прочие квантовые числа. Аналогично (13.5) имеем

$$\Delta E(J) = \langle\gamma LSJM|H'_{sl}|\gamma LSJM\rangle = A\langle(\bar{L}\bar{S})\rangle,$$

где H'_{sl} - оператор суммарного (по электронам) спин-орбитального взаимодействия. Подобно выводу формулы (13.8) получим

$$\Delta E(J) = \frac{1}{2} A\,[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)]. \qquad (15.3)$$

Здесь $A=A(L,S)$ - выражается через радиальные интегралы типа (13.6) для всех электронов и $6j$ - символы.

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению терма LS на компоненты, характеризуемые различными значениями J. Величина J в соответствии с (15.1) может принимать значения от $|L-S|$ до $L+S$. При $L\geq S$ число компонент равно, очевидно, $2S+1$. Совокупность компонент называется мультиплетом, а величина $2S+1$ - мультиплетностью. При $L<S$, однако, число компонент равно $2L+1$, а не мультиплетности $2S+1$.

Каждая компонента мультиплета обозначается $^{2S+1}L_J$, где L - соответствующий спектроскопический символ соответственно (7.31). Например, мультиплет (терм) ^2D имеет компоненты $^2D_{3/2}$ и $^2D_{5/2}$.

Для оболочки, заполненной менее, чем наполовину, т.е. l^q, $q<2l+1$, величина $A>0$ в (15.3). При этом ΔE растёт с ростом J. Такой порядок компонент в мультиплете называется нормальным. Если число электронов в оболочке $q>2l+1$, $A<0$ и компоненты мультиплета расположены в обратном порядке. При $q=2l+1$ в I порядке расщепление равно нулю и ΔE приходится вычислять в следующем порядке теории возмущений.

Расстояние между компонентами

$$\delta E = \Delta E(J)-\Delta E(J-1) = AJ \qquad (15.4)$$

т.е. пропорционально J. Эта закономерность называется правилом интервалов Ланде. Правило интервалов является хорошим показателем применимости теории возмущений.

Пример нормального мультиплета ^4D показан на рис.6.

В § 9 были даны правила отбора для оптических переходов между термами: $\gamma LS-\gamma' L'S'$. Для переходов $\gamma LSJ-\gamma' L'S'J'$ между компонентами тонкой структуры добавляется ещё одно правило для полного момента J:

$$\Delta J = \pm 1, 0; \qquad J+J' \geq 1 \qquad (15.5)$$

Оно аналогично правилу отбора для орбитального момента L.

Благодаря магнитному взаимодействию моменты L и S сохраняются лишь в I порядке теории возмущений. Поэтому правила отбора (9.3-4) для ΔL и ΔS становятся приближенными, в то время как правила (15.1) для ΔJ выполняются точно (для дипольного излучения !).

§ 16. Схемы связи

Во всём предыдущем изложении использовалась определённая схема сложения моментов в атоме:

$$\bar{L} = \sum_i \bar{l}_i, \qquad \bar{S} = \sum_i \bar{s}_i, \qquad \bar{J} = \bar{L}+\bar{S}. \qquad (16.1)$$

Связывание одноэлектронных моментов $\bar{l}_i$ в $\bar{L}$ и $\bar{s}_i$ в $\bar{S}$ обусловлено нецентральным электростатическим взаимодействием V_e. Связывание моментов $\bar{L}$ и $\bar{S}$ в $\bar{J}$ обусловлено магнитным взаимодействием V_m. Схема (16.1) основана на допущении, что

$$V_m \ll V_e \qquad (16.2)$$

Такое соотношение взаимодействий и вытекающая из него схема сложения моментов (16.1) называется схемой LS-связи. Эта схема наиболее часто используется в атомной спектроскопии. Как правило, таблицы уровней и линий приводятся именно в схеме LS-связи.

Магнитное взаимодействие $V_m \sim Z_n^2 Z^2$, в то время как V_e слабо

зависит от Z и Z_n. Поэтому для больших Z и Z_n соотношение (16.2) может нарушаться. В противоположном предельном случае возникает схема jj-связи:

$$V_m \gg V_e, \qquad \bar{l}_i + \bar{s}_i = \bar{j}_i, \qquad \sum \bar{j}_i = \bar{J} \tag{16.3}$$

Однако такой предельный случай в атомной спектроскопии практически не реализуется. Более целесообразно рассматривать взаимодействия V_e и V_m отдельно для атомного остатка (core) - $V_e(c)$ и $V_m(c)$ и для взаимодействия оптического электрона с атомным остатком - $V_e(nc)$, $V_m(nc)$. В случае почти заполненных оболочек или сильно возбуждённых состояний возможно следующее соотношение взаимодействий:

$$V_e(c) \gg V_m(c) \gg V_e(nc) \gg V_m(nc). \tag{16.4}$$

Это соотношение соответствует следующей схеме сложения моментов

$$\bar{L}_c + \bar{S}_c = \bar{J}_c, \qquad \bar{J}_c + \bar{l} = \bar{K}, \qquad \bar{K} + \bar{s} = \bar{J}, \tag{16.5}$$

т.е. осуществляется схема LS связи в рамках атомного остатка с образованием полного момента J_c. Затем под влиянием взаимодействия $V_e(nc)$ $\bar{J}_c$ и орбитальный момент оптического электрона $\bar{l}$ связываются в "промежуточный" момент $\bar{K}$ и, наконец, спин-орбитальное взаимодействие $V_m(nc)$ приводит к образованию полного момента $\bar{J}$.

Соотношения (16.4)-(16.5) называют схемой jl - связи (или $J_c l$ - связи). Возможны и другие схемы связи, на которых мы не останавливаемся.

Для каждой схемы связи характерно своё расположение уровней. Так в схеме LS - связи все уровни разбиваются на группы - мультиплеты с числом компонент $2S+1$ (или $2L+1$). Расстояние между компонентами $\delta E(J) \ll \delta E(LS)$ - расстояния между группами. Для схемы jl связи характерно наличие пар уровней (дублетов), т.к. согласно (16.5) $J=K\pm1/2$. Сопоставляя экспериментальный спектр с теоретическими схемами, можно оценить характер фактических взаимодействий в атоме.

Рассмотрим в качестве иллюстрации конфигурацию $2p^5(^2P)ns$ (рис.7). В случае LS связи имеем два терма $(^2P)ns\,^1P$ и ^3P. Первый

не расщепляется, а второй даёт триплет $^3P_{2,1,0}$ (с обратным порядком компонент). В схеме jl - связи имеем $(^2P_{1/2})ns(K=\frac{1}{2})$ и $(^2P_{3/2})ns(K=\frac{1}{2})$. Каждый расщепляется в дублет. Из рис.7. видно существенное различие структуры уровней в двух схемах. Аналогичные структуры (но с нормальным мультиплетом) имеет конфигурация 2pns.

Фактически структура уровней 2pns оказывается ближе к LS связи, а структура $2p^5ns$ - ближе к jl связи. Возможны, разумеется, и промежуточные случаи.

Ситуация, когда структуру уровней можно описать с помощью той или иной схемы связи, называется случаем чистой связи. Случаи, когда ни одна из схем связи не оказывается адекватной, называют случаем промежуточной связи.

При наличии чистой связи расчёты угловых частей матричных элементов можно осуществить аналитически, используя хорошо разработанные методы. В случае промежуточной связи это невозможно. Приходится решать секулярное уравнение теории возмущений со сложной матрицей $<\alpha|V_e+V_m|\beta>$, что возможно лишь численно.

V. ЭФФЕКТЫ ЯДРА

Под эффектами ядра имеется в виду влияние массы, объёма и магнитного момента ядра на оптические спектры. Эти эффекты очень малы: $\leq \frac{m}{M}$, где m,M - массы электрона и ядра. В ряде случаев их, однако, необходимо учитывать, в частности, когда надо выделить одну монохроматическую линию. Разумеется, их можно использовать для исследования характеристик ядра.

Эффекты ядра делятся на изотопический сдвиг и сверхтонкую структуру. Первые сводятся к различию энергий уровней разных изотопов. Структура линий возникает только при использовании смеси изотопов. Сверхтонкая структура - это дополнительное расщепление уровней благодаря взаимодействию магнитного момента ядра с магнитным полем электронной оболочки.

Ниже мы весьма кратко остановимся на этих эффектах.

§ 17. Изотопический сдвиг

В предыдущих разделах фактически предполагалось, что масса ядра бесконечна. В случае конечной массы ядро и электроны движутся вокруг общего центра инерции. Энергия атома при этом увеличивается на величину кинетической энергии ядра. В системе центра инерции ($\bar{P}_n$ - импульс ядра, p_i - импульсы электронов):

$$\bar{P}_n = -\sum_i \bar{p}_i, \qquad \Delta E_M = \left\langle \frac{P_n^2}{2M} \right\rangle = \frac{m}{M} \left\langle \sum_i \frac{P_i^2}{2m} \right\rangle + \sum_{i>j} \left\langle \frac{(\bar{P}_i \bar{P}_j)}{M} \right\rangle$$

Кинетическая энергия электронов в первом члене по теореме вириала равна $-E_\infty$, где E_∞- энергия уровня для бесконечной массы. Таким образом

$$\Delta E_M = -\frac{m}{M}E_\infty + \Delta E_s, \qquad \Delta E_s = \frac{1}{M}\sum_{i>j} \langle \bar{P}_i \bar{P}_j \rangle. \qquad (17.1)$$

Первый член является основным; ΔE_s - т.наз. специфический сдвиг, играет роль лишь для тяжёлых атомов.

Дополнительное изменение энергии возникает за счёт конечных размеров ядра и называется эффектом объёма ΔE_V. Ввиду конечных размеров ядра его поле при $r \to 0$ отлично от кулонова:

$$\Delta E_V = \left\langle U_n + \frac{Z_n e}{r} \right\rangle. \qquad (17.2)$$

Этот эффект зависит от распределения нуклонов по ядерным оболочкам и потому меняется с атомным номером немонотонно.

§ 18. Сверхтонкая структура

Нуклоны в ядре имеют орбитальный и спиновый моменты, которые складываясь образуют полный момент (или "спин") ядра I. Магнитные моменты нуклонов пропорциональны ядерному магнетону, который отличается от магнетона Бора μ_0 заменой m на массу протона M_p. Поэтому магнитный момент ядра, соответствующий механическому моменту I, можно записать в виде:

$$\bar{\mu}_n = \frac{m}{M_p}\mu_0 g_I \bar{I} \qquad (18.1)$$

Фактор g_I учитывает различные гиромагнитные отношения протонов и нейтронов. Протоны в ядре имеют тенденцию спариваться с компенсацией их моментов. Аналогично ведут себя нейтроны. Поэтому в чётно-чётных ядрах (чётные числа протонов и нейтронов) полный момент ядра I=0. В остальных ядрах полный спин ядра в основном состоянии I складывается из моментов одного или двух нуклонов.

Изменение энергии за счёт взаимодействия $\bar{\mu}_n$ с магнитным полем электронной оболочки $\mathfrak{h}(r)$ равно

$$\Delta E = -\langle\bar{\mu}_n \bar{\mathfrak{h}}(0)\rangle = -\frac{m}{M_p}\mu_0 \frac{g_I}{J}\langle \mathfrak{h}(0)\cdot(\bar{I}\bar{J})\rangle$$

Вектор $\bar{\mathfrak{h}}=\mathfrak{h}\,\bar{J}/J$, т.е. направлен вдоль $\bar{J}$- единственного вектора, характеризующего электронную оболочку в целом.

Аналогично тому, как проводился расчёт тонкой структуры, здесь необходимо перейти к представлению

$$|IJFM_F\rangle, \qquad \bar{F} = \bar{I}+\bar{J}. \qquad (18.2)$$

В результате получаем:

$$\Delta E(F) = -\frac{m}{M_p}\mu_0 g_I \langle \mathfrak{h}(0)\rangle \frac{1}{2J}[F(F+1)-I(I+1)-J(J+1)]. \qquad (18.3)$$

Уровень LSJ расщепляется на компоненты в соответствии со значениями полного момента атома F. Число компонент (при $I \leq J$) равно 2I+1. Это расщепление называется сверхтонкой структурой.

Особое значение имеет сверхтонкая структура основного состояния атома водорода $1s_{1/2}$. Поскольку спин ядра (протона) I=1/2, имеем 2 компоненты с F=0 и 1. Расстояние между ними равно 0,0476 $см^{-1}$. Длина волны перехода между компонентами сверхтонкой структуры равна 21 см, т.е. попадает в радиодиапазон. Наблюдение этого перехода оказалось чрезвычайно эффективным инструментом астрофизики, т.к. позволяет "просветить" межзвёздную среду нашей Галактики и других галактик.

VI. АТОМ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

Теперь мы рассмотрим поведение атомных уровней во внешних магнитном и электрическом полях – эффекты Зеемана и Штарка. Всюду, кроме последнего параграфа этой главы, поле предполагается однородным и постоянным во времени. Однородное поле создаёт выделенное направление, которое естественно принять за ось z. Во внешнем поле энергия атома зависит от его ориентации относительно поля, т.е. от квантового числа M – проекции момента на ось z. При этом принципиальную роль играет различие между электрическим и магнитным полями. Вектор напряжённости электрического поля $\bar{\mathcal{E}}$ – обычный (полярный) вектор, который не меняется при отражениях. Вектор напряжённости магнитного поля $\bar{\mathfrak{h}}$ – псевдовектор (аксиальный), т.е. он меняет знак при отражениях.

При отражении в плоскости, проходящей через атом и вектор $\bar{\mathcal{E}}$, величина M – проекция аксиального вектора момента, меняет знак, а в остальном ничего не меняется. Поэтому изменение энергии атома в электрическом поле $\Delta E=\Delta E(|M|)$, т.е. не зависит от знака M. К случаю магнитного поля это не относится, т.к. вектор $\bar{\mathfrak{h}}$ при отражении тоже меняет знак.

§ 19. Атом в магнитном поле (эффект Зеемана)

Энергия взаимодействия атома с магнитным полем равна

$$V = -\bar{\mu}\bar{\mathfrak{h}}, \qquad \bar{\mu} = \mu_0 g_l \sum_i \bar{l}_i + \mu_0 g_s \sum \bar{s}_i \tag{19.1}$$

Здесь $\bar{\mu}$ – полный магнитный момент атома, который складывается из магнитных моментов за счёт орбитального движения и спинов отдельных электронов. Множители $g_l=-1$ и $g_s=-2$ – гиромагнитные отношения для орбитального момента и спина (см. §13).

Примем направление поля $\bar{\mathfrak{h}}$ за ось квантования z. Тогда

$$V = \mu_0 \bar{\mathfrak{h}}(\bar{L}+2\bar{S}) = \mu_0 \mathfrak{h}(J_z+S_z) \tag{19.2}$$

и, следовательно, изменение энергии:

$$\Delta E = \langle V\rangle = \mu_0 \mathfrak{h} g M, \tag{19.3}$$

где фактор $g=1+\langle S_z\rangle/M$. Для вычисления $\langle S_z\rangle$ заметим, что $\langle\bar{S}\rangle=c\bar{J}$,

т.к. вектор $\bar{J}$- единственное выделенное направление в атоме (в отсутствие поля). Следовательно:

$$\langle\bar{J}\bar{S}\rangle = c\langle J^2\rangle = cJ(J+1)$$

С другой стороны, из равенства $\bar{J}-\bar{S} = \bar{L}$ следует:

$$\langle\bar{J}\bar{S}\rangle = \frac{1}{2}\langle J^2+S^2-L^2\rangle = \frac{1}{2}[J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)]$$

Определяя отсюда c, находим $\langle S_z\rangle = cJ_z = cM$ и

$$g = 1 + \frac{J(J+1)-L(L+1))+S(S+1)}{2J(J+1)} \qquad (19.4)$$

Это выражение для g-фактора получено в предположении LS – связи. Поэтому, измеряя величину g с помощью (19.3) и сравнивая результат с (19.4), можно судить о степени применимости LS – связи.

Согласно (19.3) спектральная линия перехода $L_1S_1J_1 - L_2S_2J_2$ расщепляется на компоненты со сдвигом частоты

$$\Delta\omega = \frac{\mu_0}{\hbar}\mathfrak{h}(g_1M_1-g_2M_2). \qquad (19.5)$$

Для синглетных термов S=0 (т.е. L=J) согласно (19.4) $g_1 = g_2 = 1$, т.е.

$$\Delta\omega = \frac{\mu_0}{\hbar}\mathfrak{h}g(M_1-M_2) \qquad (19.6)$$

Правило отбора для M аналогично правилу отбора для J: $\Delta M=0;\pm1$. Поэтому в случае S=0 линия расщепляется на три компоненты независимо от значения J. Этот случай называется нормальным эффектом Зеемана.

В общем случае $g_1 \neq g_2$ и число компонент намного больше, как нетрудно видеть из (19.5) (аномальный эффект Зеемана).

В случае L=S=0, J=0, величина $\Delta E=0$ в I порядке. В более высоких порядках теории возмущений $\Delta E\neq0$ аналогично диамагнетизму в макротелах.

Компоненты спектральной линии (19.5) или (19.6) оказываются поляризованными, т.к. соответствуют определённому изменению ориентации атома $M_1 \rightarrow M_2$. Более того, излучение в отдельных компонентах анизотропно (поляризация и анизотропия связаны друг с другом). В

частности, относительные интенсивности компонент зависят от угла зрения относительно направления поля. Компонента с $\Delta M=0$ соответствует излучению, поляризованному вдоль оси z. Поэтому при наблюдении вдоль поля эта компонента отсутствует (волна поперечна!).

Приведённые выше формулы справедливы при условии $\Delta E \ll \Delta E_{rel}$, где ΔE_{rel} - релятивистская поправка к энергии (тонкая структура). При достаточно больших полях может иметь место обратное неравенство $\Delta E \gg \Delta E_{rel}$. Чтобы найти уровни энергии в магнитном поле в этом случае, мы должны сначала пренебречь релятивистским взаимодействием. При этом атом описывается моментами $\bar{L}$ и $\bar{S}$, которые сохраняются независимо. Вместо (19.2)-(19.3) теперь имеем

$$V = \mu_0 \mathfrak{h} (L_z + 2S_z), \qquad \Delta E = \mu_0 \mathfrak{h} (M_L + 2M_S). \tag{19.7}$$

Таким образом уровень расщепляется на компоненты, характеризуемые величиной суммы $M_L + 2M_S$ при всевозможных значениях M_L и M_S.

В свою очередь, каждая компонента имеет тонкую структуру

$$\Delta E_{rel} = AM_L M_S \tag{19.8}$$

Это выражение аналогично использованному в §15: $\Delta E_{rel} = A(\bar{L}\cdot\bar{S})$, но в данном случае (в поле $\mathfrak{h}$) сохраняются уже не $\bar{L}$, $\bar{S}$, а только M_L и M_S.

Таким образом, при очень слабых полях $\mathfrak{h}$ каждая компонента мультиплета расщепляется согласно (19.5), причём ΔE растёт линейно с $\mathfrak{h}$. По достижении $\Delta E \sim \Delta E_{rel}$ происходит разрыв связи $\bar{L}$ и $\bar{S}$, т.е. вектор $\bar{J}$ перестаёт быть сохраняющейся величиной. При ещё больших полях расщепление характеризуют формулой (19.7) и также линейно зависит от $\mathfrak{h}$. В переходной области зависимость от $\mathfrak{h}$ разумеется нелинейна (ср.рис.8).

При ещё больших полях может аналогичным образом разорваться связь $\bar{S}=\Sigma\bar{s}_i$ и $\bar{L}=\Sigma\bar{l}_i$. В лабораторных условиях таких полей фактически не бывает, но в астрофизических задачах они встречаются. Так, вблизи нейтронных звёзд магнитное поле может достигать 10^{12} гс (и даже больше). В таких условиях магнитное поле может конкурировать даже с кулоновским полем ядра. При этом атом полностью теряет сферическую симметрию и скорее похож на веретено.

Отметим, что при больших полях может оказаться существенной также поправка второго порядка ($\sim h^2$).

§ 20. Атом в электрическом поле (эффект Штарка)

Энергия взаимодействия атома с электрическим полем $\mathcal{E}$ равна (ср. (19.1)):

$$V = -\bar{d}\mathcal{E} = \sum_i e\bar{r}_i \mathcal{E}, \qquad (20.1)$$

где $\bar{d}$ - вектор электрического момента атома. Для электрического поля среднее значение $\langle V \rangle = 0$. Действительно, при инверсии координат $\bar{r} \to -\bar{r}$ волновая функция преобразуется в виде:

$$\Phi(\bar{r}) \to \Phi(-\bar{r}) = (-1)^{\sum l_i}\Phi(\bar{r}) \qquad (20.2)$$

и, следовательно:

$$-\langle\bar{r}\rangle = \langle-\bar{r}\rangle = \int|\Phi(\bar{r})|^2(-\bar{r})d\bar{r} = \int|\Phi(r_1)|^2(\bar{r}_1)d\bar{r}_1 = \langle\bar{r}\rangle$$

Это означает, что $\langle\bar{r}\rangle = 0$. Разумеется этот вывод справедлив лишь для состояний с заданной чётностью, т.е. с заданным набором одноэлектронных моментов l_i. Если состояние вырождено по l (например, атом H), можно построить линейную комбинацию функций с разными l, для которой преобразование инверсии не сводится к фактору ±1. Этот случай будет рассмотрен в следующем параграфе.

Таким образом, как правило, поправка к энергии атома отлична от нуля лишь во втором порядке. Для состояния "a"

$$\Delta E_a = \sum_b \frac{|\langle a|d_z|b\rangle|^2}{E_a - E_b}\mathcal{E}^2 = K_2\mathcal{E}^2 \qquad (20.3)$$

Другими словами, $\Delta E \sim \mathcal{E}^2$ (квадратичный Штарк-эффект). Коэффициент K_2 называется константой Штарка.

Смещение ΔE_a зависит от величины M - проекции момента на ось z, в форме (ср. введение к настоящему разделу): $C_1 + C_2M^2$. Для основного состояния $E_b > E_a$ и согласно (20.3) $\Delta E_a < 0$. Для возбуждённых состояний возможен любой знак в зависимости от того, какие уровни "b" дают больший вклад в сумму. Однако практически всегда знак ΔE_a одинаков для всех M-компонент одного уровня. Среднее по M смещение

выражается через поляризуемость атома α_a:

$$\Delta E_a = \frac{1}{2}\alpha_a \mathcal{E}^2 = \int_0^\infty d_{in}(\mathcal{E})\, d\mathcal{E}, \qquad (20.4)$$

где $d_{in} = \alpha_a \mathcal{E}$ - величина наведённого дипольного момента.

Состояния "b" в (20.3), по которым проводится суммирование, часто называют возмущающими уровнями. Суммирование должно проводиться по таким состояниям "b", для которых $\langle a|d_z|b\rangle \neq 0$, т.е. (ср.(20.2)) по состояниям с чётностью, противоположной чётности рассматриваемого состояния "a":

$$l_b = l_a \pm 1 \qquad (20.5)$$

Матричный элемент в (20.3) совпадает с матричным элементом в формуле (5.6) для вероятности оптического перехода a-b. Поэтому вклад в сумму по b дают те состояния, которые удовлетворяют правилам отбора оптических переходов a-b; правило (20.5) является фактически одним из них.

Наличие бесконечной суммы в (20.3) делает расчёт ΔE_a весьма трудным. Для оценок иногда ограничиваются одним главным членом в сумме - т.н. приближение одного возмущающего уровня. Очевидно, наибольший вклад даёт ближайший к a уровень b_1, для которого $\langle a|d_z|b_1\rangle \neq 0$. Для основного состояния атома b_1 - резонансный уровень. Вообще, как правило, b_1 - уровень с квантовым числом $n_{b1} = n_a$. Как известно, расстояние между уровнями nl и n(l+1) убывает с ростом l. Поэтому для больших l расстояние до ближайшего уровня очень мало и, следоватнльно, константа Штарка K_2 очень велика. По аналогичной причине K_2 быстро растёт с ростом n_a и убывает с ростом Z:

$$E_a - E_{b1} \sim Z/n_a^3, \qquad \langle a|d_z|b_1\rangle \sim n_a^2/Z. \qquad (20.6)$$

Таким образом, квадратичный Штарк-эффект особенно велик для состояний с большими l и для высоких уровней. Для ионов высокой кратности Штарк-эффект существенно меньше.

§ 21. Линейный эффект Штарка

21.1. Атом водорода

В атоме H и в водородоподобных ионах имеется "случайное" вырождение по l. При этом собственными функциями являются не только функции $|nlm\rangle$ с заданной чётностью $(-1)^l$, но и функции

$$\Phi_a(\bar{r}) = \sum_l c_{al}|nlm\rangle, \qquad (21.1)$$

для которых чётность не определена. Для решения задачи об атоме в в электрическом поле надо теперь использовать теорию возмущений для вырожденных состояний: найти "правильные" волновые функции типа (21.1), которые обеспечивают диагональность матрицы возмущений $\langle a|d_z\mathcal{E}|a'\rangle$. Для этого надо решить секулярное уравнение

$$\| -\Delta E\,\delta(lm\,l'm')+\langle nlm|d_z\mathcal{E}|nl'm'\rangle \| = 0 \qquad (21.2)$$

Поскольку $\langle nlm|d_z|n'l'm'\rangle \sim \delta_{mm'}$, уравнение (21.2) распадается на независимые уравнения для каждого m. Порядок уравнения равен $n-|m|$, т.к.при заданных n и m возможны значения $l=n-1,\ n-2\dots,\ |m|$.

При n=2, m=0 получаем уравнение

$$\begin{vmatrix} -\Delta E & \langle 200|d_z|210\rangle\mathcal{E} \\ \langle 210|d_z|200\rangle\mathcal{E} & -\Delta E \end{vmatrix} = (\Delta E)^2-|\langle 200|d_z|210\rangle|^2\mathcal{E}^2 = 0$$

т.е. получаем две компоненты со сдвигом

$$\Delta E^{(1)} = \pm\langle 200|d_z|210\rangle\mathcal{E} \qquad (21.3)$$

Для $m=\pm1$ уравнение I-го порядка даёт $\Delta E=0$. Таким образом имеем 1 несмещённую компоненту ($m=\pm1$) и 2 симметричных смещённых ($m=0$).

Для произвольного n каждое состояние nm расщепляется на $n-|m|$ компонент. Поскольку некоторые компоненты оказываются совпадающими (например, каждое состояние с нечётным $n-|m|$ даёт компоненту с $\Delta E=0$), общее число компонент оказывается равным $2n-1$. Величина расщепления крайних компонент

$$\Delta E^{(1)}_{max} \sim n^2/Z \qquad (21.4)$$

Описанная выше теория учитывает взаимное влияние вырожденных уровней nl' с различными l' при заданном n, приводящее к эффекту I порядка. Наряду с этим влияние уровней с $n'\neq n$ приводит к эффекту

II порядка, квадратичному по $\mathcal{E}$. Величину квадратичного эффекта можно оценить по формуле, аналогичной (20.3), введя дополнительное ограничение на суммирование: $n_b \neq n_a$, и подставляя в качестве $|a\rangle$ "правильные" функции (20.1). Расчёт величин ΔE и функций (20.1) удобнее производить в т.н. параболических координатах, обеспечивающих диагональность матрицы взаимодействия без решения секулярного уравнения. Ограничимся указанием качественных закономерностей.

Величина $\Delta E^{(2)} \sim n^6$ и отрицательна, в то время как сдвиги $\Delta E^{(1)} \sim n^2$ и симметричны относительно исходного уровня. Поэтому квадратичный эффект как бы замедляет сдвиг уровней в сторону границы ионизации атома. При больших n сдвиг ΔE оказывается порядка и более расстояния между соседними уровнями. Теория возмущений при этом неприменима, но решение задачи в параболических координатах по-прежнему возможно.

21.2. Случайное вырождение и переходный случай

Линейный штарк-эффект возможен не только в атоме H, но и во всех случаях, когда имеет место вырождение хотя бы двух уровней, у которых l отличается на 1. При этом, естественно, возникает вопрос, с какой точностью такие уровни должны совпадать. Отметим, что подобный вопрос возникает и в случае атома H, т.к. благодаря релятивистским эффектам и Лэмбовскому сдвигу вырождение по l снимается (хотя величина расщепления весьма мала).

Рассмотрим в этой связи поведение пары уровней 1 и 2 ($l_1 - l_2 = \pm 1$) в электрическом поле $\mathcal{E}$. При $\mathcal{E}=0$ энергии уровней отличаются на величину $\delta = E_2 - E_1$ (положим $\delta > 0$). Для решения задачи введём такое центральное (некулоновское) поле $W(r)$, которое приводит к слиянию уровней, т.е. $W_{22} - W_{11} = -\delta$. Это всегда возможно, т.к. в некулоновском поле сдвиг уровня зависит от l. Запишем полный гамильтониан с учётом взаимодействия с полем $V = -\vec{d}\vec{\mathcal{E}}$ в виде:

$$H_0 + V = H_0' + V - W; \qquad H_0' = H_0 + W \tag{21.5}$$

Для H_0' уровни 1 и 2 вырождены, и секулярное уравнение для

возмущения имеет вид:

$$\begin{vmatrix} -W_{11}-\mathcal{E} & V_{12} \\ V_{21} & -W_{22}-\mathcal{E} \end{vmatrix} = 0, \qquad \Delta E_1 = \mathcal{E}+W_{11} \tag{21.6}$$

Мы учли, что для центрального поля W при $l_2-l_1=\pm1$ $W_{12}=0$.
Решени-я этого уравнения имеют вид:

$$\Delta E_{2,1} = \mp \frac{\delta}{2} \pm \sqrt{\frac{\delta^2}{4}+|V_{12}|^2}, \tag{21.7}$$

где знаки ± соответствуют индексам 2 и 1. В двух предельных случаях слабого и сильного поля (21.7) даёт квадратичный и линейный штарк-эффект:

$$\begin{aligned} \Delta E_{2,1} &= \pm \frac{|V_{12}|^2}{\delta} = C_{кв}\mathcal{E}^2 && \text{при } |V_{12}| \ll \delta \\ \Delta E_{2,1} &= \mp \frac{\delta}{2} \pm |V_{12}| = \mp \frac{\delta}{2} \pm C_{лин}\mathcal{E} && \text{при } |V_{12}| \gg \delta \end{aligned} \tag{21.8}$$

Таким образом, при малом $\mathcal{E}$ два уровня смещаются квадратично по $\mathcal{E}$ в противоположные стороны ("отталкиваются"), пока $\Delta E=(V_{12}/\delta)^2\ll\delta$. Когда же ΔE становится порядка δ, рост ΔE замедляется и переходит в линейный эффект (рис.9). Чем меньше δ, тем быстрее рост $\Delta E(\mathcal{E})$, но тем быстрее он замедляется и переходит в линейный эффект, не зависящий от δ.

При $l\gg1$ уровни атома становятся водородоподобными, т.е. почти вырожденными по l. Для таких уровней штарковское смещение очень велико и линейно по полю. Заметим, что оно было бы ещё больше, если бы мы "по ошибке" попытались сосчитать его по формуле квадратичного эффекта, хотя $\delta \gg |V_{12}|$.

§ 22. Неоднородное и переменное поле

Выше речь шла об атоме в однородном постоянном во времени электрическом поле. В этом параграфе вкратце рассмотрим эффект неоднородности и переменности поля.

22.1. Атом в поле заряженного центра

На атомы (и ионы) в плазме действуют электрические поля заряженных частиц. При не слишком больших расстояниях между частицами электрическое поле оказывается неоднородным на размере атома. Пусть атом находится в кулоновом поле точечного заряда q. Взаимодействие заряда с атомом можно разложить в ряд по мультиполям:

$$V = \frac{Zeq}{R} - \sum_i \frac{qe}{|\bar{R}-\bar{r}_i|} = \sum_{\varkappa=0}^{\infty} V_\varkappa ,$$

$$V_0 = \frac{(Z-N)eq}{R}, \qquad V_\varkappa = -qe\sum_i \frac{r_i^\varkappa}{R^{\varkappa+1}} P_\varkappa(\cos\theta_i), \qquad r_i < R \tag{22.1}$$

где R – расстояние заряда q до центра атома, $\bar{r}_i$ – координаты электронов; $\cos\theta_i = (\bar{r}_i\bar{R})/r_i R$, а $P_\varkappa$ – полином Лежандра.

Первый член в правой части не зависит от r_i и, следовательно, одинаков для всех уровней, т.е. не меняет спектра. Член с $\varkappa=1$ соответствует обычному штарк-эффекту в однородном поле:

$$V_1 = -d_z\mathcal{E}; \qquad d_z = \sum_i er_i P_1(\cos\theta_i), \qquad \mathcal{E} = \frac{q}{R^2} \tag{22.2}$$

где d – дипольный момент. При наличии вырождения (например, атом H) $\Delta E_1^{(1)} \sim \mathcal{E}$. В остальных случаях $\Delta E_1^{(2)} \sim \mathcal{E}^2$, т.е.

$$\Delta E_1^{(1)} = C_2 R^{-2}, \qquad \Delta E_1^{(2)} = C_4 R^{-4} \tag{22.3}$$

$\Delta E_1^{(1)}$ – соответствует взаимодействию поля $\mathcal{E}$ с дипольным моментом атома; $\Delta E_1^{(2)}$ – взаимодействие с наведённым дипольным моментом. Член с $\varkappa=2$ соответствует взаимодействию частицы q с квадрупольным моментом Q атома. Величина $Q \sim r_i^2$ т.е. является четной функцией.

реднее значение ее отлично от нуля, т.е. имеет место линейный эффект

$$\Delta E_2^{(1)} = C_3 R^{-3} \tag{22.4}$$

Таким образом в неоднородном поле к обычным линейному и квадратичному дипольному эффекту Штарка добавляется линейный квадрупольный эффект - $\nabla\bar{\mathcal{E}}$.

Сравнивая $\Delta E_2^{(1)}$ и $\Delta E_1^{(2)}$ мы видим, что при очень низких плотностях (больших R) может преобладать линейный квадрупольный эффект. С увеличением плотности квадратичный дипольный эффект ($\sim R^{-4}$) растёт быстрее и становится более существенным.

22.2. Переменное поле

Если электрическое поле $\mathcal{E}$ зависит от времени, но меняется достаточно медленно, то сдвиг уровня ΔE также медленно меняется вместе с $\mathcal{E}(t)$. Этот случай называется квазистационарным и не требует нового подхода для решения задачи.

Если же изменение $\mathcal{E}(t)$ происходит быстро, то задача становится существенно нестационарной. Понятие энергии уровня как собственного значения стационарного уравнения Шредингера теряет смысл. Для описания атома необходимо воспользоваться нестационарной теорией возмущений, в которой

$$\Phi = \sum_k a_k(t)\Phi_k(\bar{r})e^{-iE_k t}, \tag{22.5}$$

где Φ_k и E_k - невозмущённая координатная волновая функция и энергия k-го уровня.

В случае столкновения атома с заряженной частицей $\mathcal{E}(t)=0$ при $t \to \pm\infty$. При этом можно говорить о стационарных состояниях до и после столкновения. Если эти состояния совпадают, то единственный результат столкновения - изменение фазы функции $\Phi(t)$:

$$\Phi_n(\bar{r})e^{-E_n t} \to \Phi_n(\bar{r})e^{-iE_n t+\eta_n} \tag{22.6}$$

В квазистационарном случае

$$\eta_n = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta E_n(t)dt, \qquad (22.7)$$

где интеграл берётся по столкновению. В нестационарном случае η определяется системой дифференциальных уравнений теории возмущения для $a_k(t)$. При этом η_n оказывается комплексной величиной, что означает переход из состояния n в другое состояние k.

Характеристикой "быстроты" переменности $\mathcal{E}(t)$ может служить величина

$$\tau_s = \frac{\hbar}{|E_s - E_n|}, \qquad (22.8)$$

где E_s - ближайший возмущающий уровень в формуле (20.3) для квадратичного Штарк-эффекта. Если характерное время переменности $\mathcal{E}(t)$ (например длительность столкновения) $\tau \gg \tau_c$, имеем квазистационарный случай. При $\tau \ll \tau_c$ - случай существенно нестационарный.

Список литературы

1. И.И.Собельман. Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука, 1977.
2. Л.А.Вайнштейн, И.И.Собельман, Е.А.Юков. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1979.
3. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Квантовая механика. Статистическая физика. М.: Наука, 1989.
4. Г.Бете, Э.Солпитер. Квантовая механика систем с одним и двумя электронами. М.: Физматгиз, 1960.
5. Г.Грим. Спектроскопия плазмы. М.:Атомиздат, 1969.

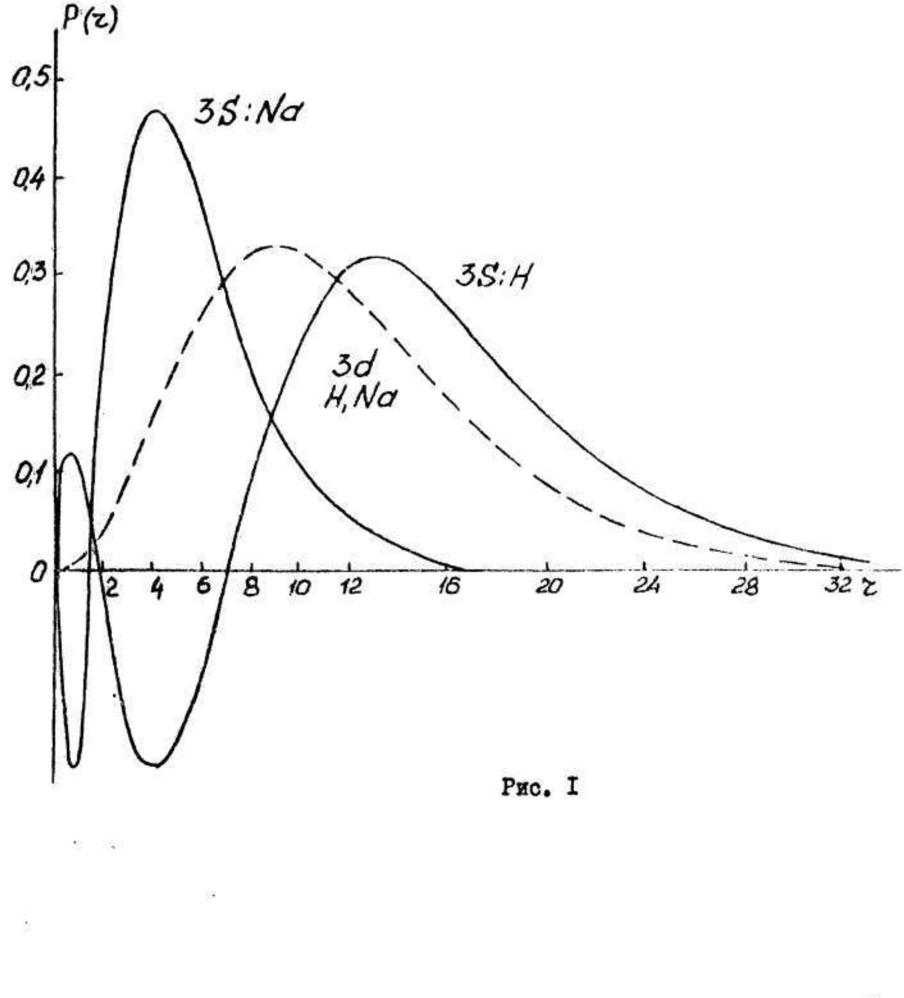


Рис. I

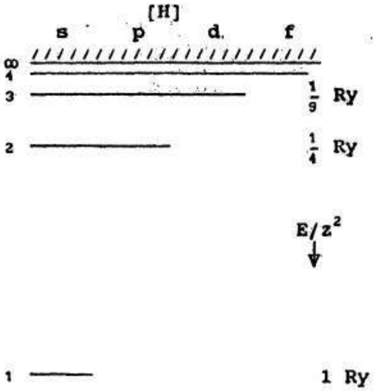


Рис. 2

Диаграмма уровней водородоподобного иона

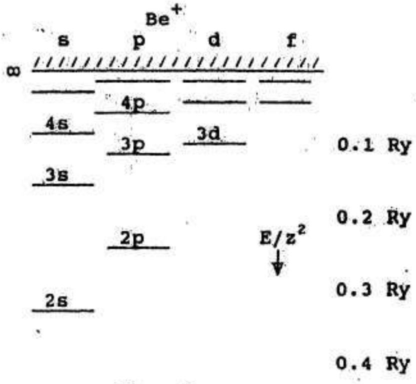


Рис. 3

Диаграмма уровней иона Be^+

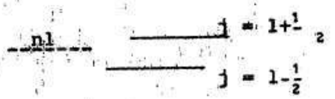


Рис. 4

Тонкая структура уровня nl электрона в центральном поле

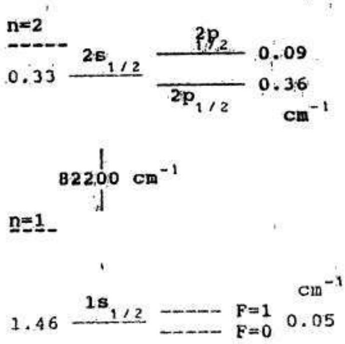


Рис. 5

Тонкая структура и лэмбовский сдвиг уровней n=1 и n=2 атома H. Для основного состояния показана также сверхтонкая структура

Рис. 6

Тонкая структура терма ^4D сложного атома

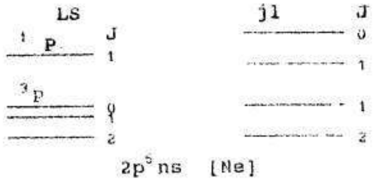


Рис. 7

Термы и тонкая структура состояния $2p^5ns$ [Ne] в случае LS и jl связи

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. ВВЕДЕНИЕ 3

§ I. Система единиц; некоторые обозначения 4

§ 2. Модель Бора 4

II. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА АТОМА. ПРИБЛИЖЕНИЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО ПОЛЯ 7

§ 3. Квантовомеханическое описание атома 7

3.I. Волновая функция 7

3.2. Определение средних значений и вероятностей переходов 8

3.3. Волновое уравнение 9

§ 4. Приближение центрального поля II

4.I. Общая формулировка приближения II

4.2. Электрон в центральном поле I2

4.3. Угловые функции I3

4.4. Радиальные функции I4

4.5. Четность I7

§ 5. Энергетический спектр и оптические переходы I8

5.I. Водород и изоэлектронная последовательность [H] .. I8

5.2. Другие поля I9

5.3. Оптические переходы 20

III. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЙ АТОМ 22

§ 6. Распределение электронов по оболочкам 22

6.I. Спиновый момент 22

6.2. Распределение по оболочкам 23

6.3. Периодическая система 24

§ 7. Нецентральное взаимодействие и термы 26

7.I. Нецентральное взаимодействие 26

7.2. Система из двух электронов 28

7.3. Генеалогическая схема, термы 29

§ 8. Оболочки эквивалентных электронов 3I

8.I. Эквивалентные электроны 3I

8.2. Заполненные и почти заполненные оболочки 32

8.3. Правило Гунда 33

§ 9. Правила отбора 33

І0. Волновые функции и матричные элементы 35
І0.І. Волновые функции многоэлектронного атома 35
І0.2. Аддитивные и бинарные операторы 36
І0.3. Матричные элементы аддитивных и бинарных операторов 36
І0.4. Примеры 40
§ ІІ. Вычисление радиальных волновых функций 42
ІІ.І. Метод самосогласованного поля 42
ІІ.2. Полуэмпирический метод 44
Приложение $3j$ - и $6j$ - символы 46

ІУ. РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЭФФЕКТЫ 48

§ І2. Кинематические поправки 49
§ І3. Спин-орбитальное взаимодействие 50
§ І4. Атом водорода 53
§ І5. Тонкая структура в спектрах многоэлектронных атомов ... 54
§ І6. Схемы связи 56

У. ЭФФЕКТЫ ЯДРА 58

§ І7. Изотопический сдвиг 59
§ І8. Сверхтонкая структура 59

УІ. АТОМ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ 6І

§ І9. Атом в магнитном поле (эффект Зеемана) 6І
§ 20. Атом в электрическом поле (эффект Штарка) 64
§ 2І. Линейный эффект Штарка 66
2І.І. Атом водорода 66
2І.2. Случайное вырождение и переходный случай 67
§ 22. Неоднородное и переменное поле 69
22.І. Атом в поле заряженного центра 69
22.2. Переменное поле 70
Список литературы 7І